

ZEITSCHRIFT  
FÜR  
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON  
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON  
M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

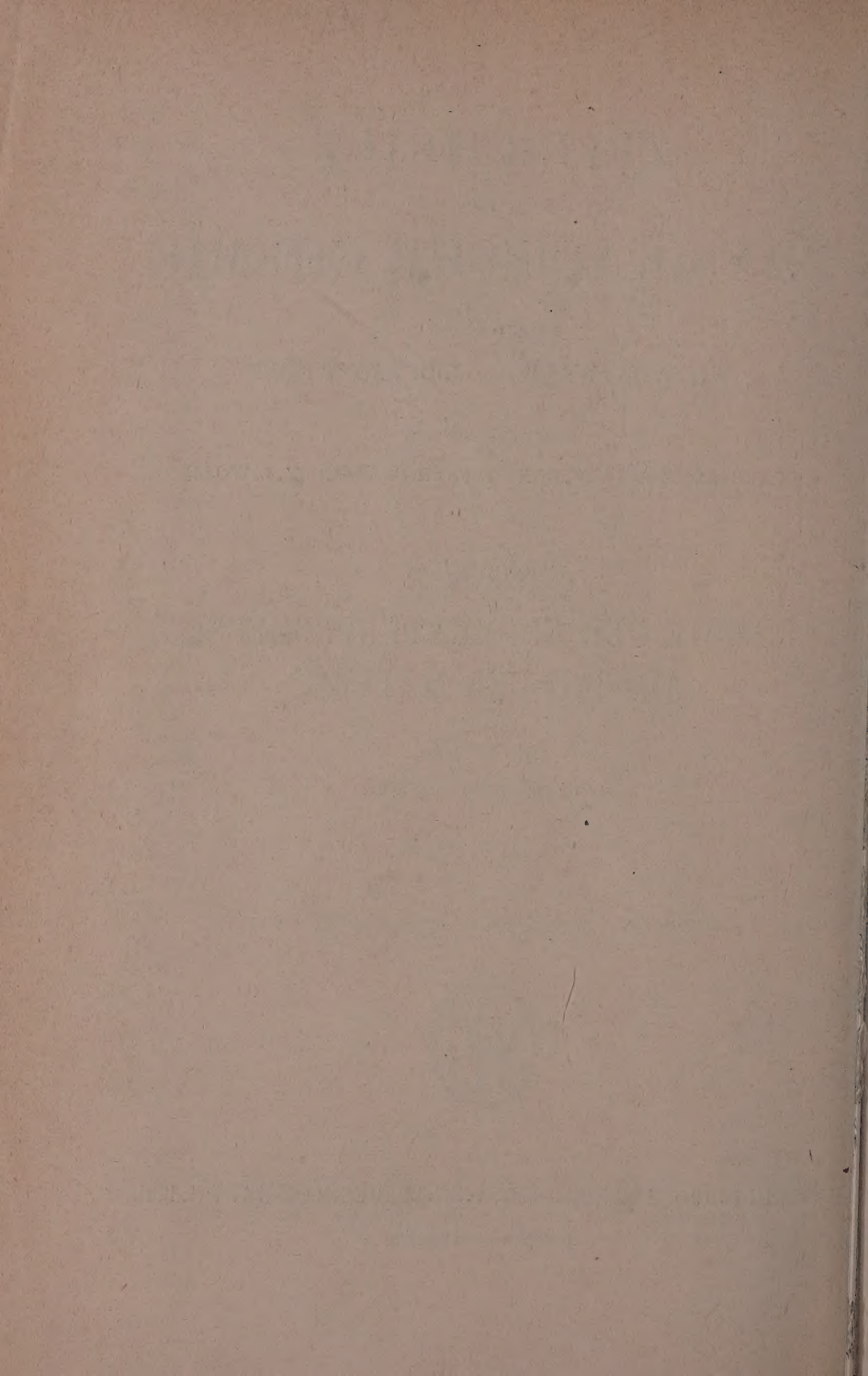
ABTEILUNG B  
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE  
AUFBAU DER MATERIE

BAND 44  
MIT 133 ABBILDUNGEN IM TEXT



LEIPZIG 1939 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY



# Inhalt von Band 44.

## Heft 1.

Ausgegeben im August 1939.

Seite

<i>W. Fresenius und J. Karweil</i> , Die Normalschwingungen und die Konfiguration des Hydrazins. II. Das Ultrarotspektrum des Hydrazins. (Mit 4 Abbildungen im Text) . . . . .	1
<i>H. Harms</i> , Über zwischenmolekulare Kräfte und Zähigkeit von Flüssigkeiten. (Mit 1 Abbildung im Text) . . . . .	14
<i>H. Theile</i> , Der thermische Zerfall des Äthans unter höherem Druck. (Mit 4 Abbildungen im Text) . . . . .	41
<i>H. Scheffers</i> , Über die Dampfdruckformel für hohe Temperaturen . . . . .	53
<i>W. A. Alexander und H.-J. Schumacher</i> , Die photochemische Reaktion zwischen Chlor und Chloral . . . . .	57
<i>Conrad Weygand und Rudolf Gabler</i> , Über die Verzögerung von Umordnungen zwischen gewöhnlichen und kristallinen Flüssigkeiten sowie zwischen deren Typen untereinander. (Mit 2 Abbildungen im Text) . . . . .	69

## Heft 2.

Ausgegeben im September 1939.

<i>H. Reinhold und Karl Schmitt</i> , Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmetallischen Legierungen. IV. Elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft des $\alpha$ -Schwefelsilbers. (Mit 10 Abbildungen im Text) . . . . .	75
<i>H. Reinhold und Karl Schmitt</i> , Über eine Methode zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes. (Mit 9 Abbildungen im Text) . . . . .	98
<i>Th. Schoon und R. Haul</i> , Bestimmung von Kristallitgrößen aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen. (Mit 8 Abbildungen im Text) . . . . .	109
<i>Klaus Schäfer</i> , Zur Theorie der Rotationsumwandlungen. (Mit 2 Abbildungen im Text) . . . . .	127

## Heft 3.

Ausgegeben im September 1939.

<i>A. Eucken und W. Hunsmann</i> , Calorimetrische Untersuchungen der physikalischen und aktivierten Adsorption des Wasserstoffs an Nickel. (Mit 9 Abbildungen im Text) . . . . .	163
<i>Otto Schmidt und Heini Schmidt</i> , Weitere Untersuchungen zum Kastenmodell (Zylinderring, Kompression der <i>B</i> -Elektronen). (Dritte Mitteilung über Dichteverteilung und Energiespektrum der <i>B</i> -Elektronen.) (Mit 5 Abbildungen im Text) . . . . .	185
<i>Otto Schmidt</i> , Beiträge zum Mechanismus der Anregungsvorgänge in der kranken und gesunden Zelle. (Vierte Mitteilung über Dichteverteilung und Energiespektrum der <i>B</i> -Elektronen) . . . . .	194
<i>Paul Günther und Fritz Gebert</i> , Vergleichende Versuche über den Azomethanzerfall bei Röntgenbestrahlung und im Licht. (Mit 2 Abbildungen im Text) . . . . .	203
<i>Robert Jagitsch</i> , Fehlbauerscheinungen fester Stoffe, untersucht an Manganoxiden nach der HAHNSchen Emaniermethode. (Mit 5 Abbildungen im Text) . . . . .	209
<i>R. Haul und Th. Schoon</i> , Zur Struktur des ferromagnetischen Eisen(III)-Oxyds $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . (Mit 2 Abbildungen im Text) . . . . .	216
<i>G. V. Schulz</i> , Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VIII. Verzweigungsreaktionen. (Mit 4 Abbildungen im Text) . . . . .	227



## Heft 4.

Ausgegeben im Oktober 1939.

Seite

<i>Ernst Kordes</i> , Die Ermittlung von Atomabständen aus der Lichtbrechung. I. Mitteilung. Über eine einfache Beziehung zwischen Ionenrefraktion, Ionenradius und Ordnungszahl der Elemente . . . . .	249
<i>Eduard Hertel</i> und <i>Herta Lührmann</i> , Über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der chromophoren Gruppen Vinylen ( $-CH=CH-$ ) und Divinyl ( $-CH=CH-CH=CH-$ ). (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. I.) (Mit 10 Abbildungen im Text) . . . . .	261
<i>Adolf Smekal</i> , Über die Beziehungen zwischen Viscosität und Elastizität amorpher Stoffe . . . . .	286
<i>K. Rumpf</i> und <i>R. Mecke</i> , Über die Absorptionsspektren einiger Benzolderivate im nahen Ultraroten bei großen Schichtdicken. (Mit 3 Abbildungen im Text) . . . . .	299
<i>W. A. Alexander</i> und <i>H.-J. Schumacher</i> , Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Chloral . . . . .	313

## Heft 5 und 6.

Ausgegeben im November 1939.

<i>Ernst Kordes</i> , Die Ermittlung von Atomabständen aus der Lichtbrechung. II. Mitteilung. (Mit 1 Abbildung im Text) . . . . .	327
<i>H. Schwindt</i> , Beiträge zur Messung des dielektrischen Verlustes und der Hochfrequenzleitfähigkeit. 7. Mitteilung. (Mit 3 Abbildungen im Text) . . . . .	344
<i>P. Wulff</i> und <i>H. Schwindt</i> , Beiträge zur Messung des dielektrischen Verlustes und der Hochfrequenzleitfähigkeit. 8. Mitteilung. (Mit 5 Abbildungen im Text) . . . . .	351
<i>K. L. Wolf</i> und <i>H. Harms</i> , Über starke und schwache Dipolbildner. (Mit 8 Abbildungen im Text) . . . . .	359
<i>Paul Günther</i> und <i>Luise Holzapfel</i> , Die Röntgenempfindlichkeit von flüssigem Wasser und von Eis . . . . .	374
<i>Kurt H. Meyer</i> , Über die Mischungsentropie von Systemen mit langkettigen Verbindungen und ihre statistische Erklärung. (Vorläufige Mitteilung.) (Mit 7 Abbildungen im Text) . . . . .	383
<i>Ch. G. Boissonnas</i> und <i>Kurt H. Meyer</i> , Bemerkungen zu den Arbeiten von G. V. SCHULZ über den osmotischen Druck und den Zustand des Lösungsmittels im System Aceton—Nitrocellulose. (Mit 1 Abbildung im Text) . . . . .	392
<i>K. Clusius</i> und <i>G. Dickel</i> , Das Trennrohr. I. Grundlagen eines neuen Verfahrens zur Gasentmischung und Isotopentrennung durch Thermodiffusion. (Mit 21 Abbildungen im Text) . . . . .	397
<i>K. Clusius</i> und <i>G. Dickel</i> , Das Trennrohr. II. Trennung der Chlorisotope. (Mit 7 Abbildungen im Text) . . . . .	451
<i>Paul Günther</i> und <i>Kurt Holm</i> , Nachtrag zu unserer Arbeit: „Die Struktur des festen Fluorwasserstoffes“ . . . . .	474
Autorenregister von Band 44 . . . . .	475



# Die Normalschwingungen und die Konfiguration des Hydrazins.

## II. Das Ultrarotspektrum des Hydrazins.

Von

W. Fresenius<sup>1)</sup> und J. Karweil.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 6. 39.)

Das bisher noch unbekannte Ultrarotspektrum des Hydrazins wird gemessen. Durch die in Verbindung mit den vorliegenden RAMAN-Messungen durchgeführte Zuordnung der Schwingungen wird der Beweis für das von PENNEY und SUTHERLAND berechnete unsymmetrische Modell des Hydrazins erbracht. Die aus den Normalschwingungen berechnete spezifische Wärme steht in Übereinstimmung mit der gemessenen. Für die innere Rotation wird eine Drillschwingung von  $749\text{ cm}^{-1}$  gefunden, entsprechend einer Hemmung von 6 bis 10000 cal.

### Einleitung.

Nach den umfangreichen Untersuchungen über die Gestalt und die Hemmung der inneren Rotation des Äthans<sup>2)</sup>, erschien es wünschenswert, auch andere ähnliche Moleküle mit der gleichen Zielsetzung einer eingehenderen Betrachtung zu unterziehen. Man denkt dabei natürlich zunächst an die dem Äthan folgenden Paraffine. Leider sind diese Moleküle aber schon relativ kompliziert gebaut und die notwendigerweise sichere Zuordnung der zahlreichen Schwingungsfrequenzen noch nicht immer ohne weiteres durchführbar. Beschränkt man sich indessen nicht nur auf die Drehbarkeit um die C—C-Bindung, so stehen viel einfachere Moleküle zur Auswahl, wie z. B. das Hydrazin, dessen Spektrum im folgenden untersucht werden soll.

Theoretische Untersuchungen liegen bereits vor von W. G. PENNEY und G. B. B. M. SUTHERLAND<sup>3)</sup>. Auf Grund quantenmechanischer Vorstellungen über die Bindung errechnen diese Autoren als stabilste Konfiguration ein völlig unsymmetrisches in seiner Rotation gehemmtes Modell, dessen Dipolmoment befriedigend mit dem von

<sup>1)</sup> D 7.      <sup>2)</sup> Bezüglich Literatur siehe die Reihe „Zur Kenntnis der inneren Rotation und der Normalschwingungen des Äthans“ (Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 357).      <sup>3)</sup> W. G. PENNEY und G. B. B. M. SUTHERLAND, Trans. Faraday Soc. 30 (1934) 898. J. chem. Physics 2 (1934) 497.

L. F. AUDRIETH, W. NESPITAL und H. ULICH<sup>1)</sup> gemessenen übereinstimmt. Messungen des RAMAN-Effektes liegen vor von SUTHERLAND<sup>2)</sup>, IMANISHI<sup>3)</sup>, KAHOVEC und KOHLRAUSCH<sup>4)</sup> und GOUBEAU<sup>5)</sup>. In Verbindung mit den in dieser Arbeit unternommenen Ultrarotmessungen lassen sich aus der Zuordnung der Normalschwingungen Schlüsse auf die Gestalt ziehen. Im Zusammenhang mit der experimentell bestimmten Molwärme<sup>3)</sup> ist dann schließlich auch eine ungefähre Abschätzung der Größe der Hemmung möglich, welche einer freien Rotation der beiden  $NH_2$ -Gruppen entgegensteht.

### Apparatur.

Die Ultrarotmessungen erfolgten mit einem normalen Prismenspektrographen mit WADSWORTH-Spiegel zur automatischen Einhaltung des Minimums. Als Prismen standen ein  $KBr$ -Prisma von 6 cm Höhe, 8.6 cm Basislänge, ein Steinsalzprisma von 5 cm Höhe, 5 cm Basislänge und ein Quarzprisma von 3.5 cm Höhe und 4.5 cm Basislänge zur Verfügung.

Die benutzte Apparatur ist bis auf geringe Änderungen bereits beschrieben<sup>7)</sup>. Die Benutzung eines Eisen-Wasserstoffwiderstandes erwies sich wegen seines im Verhältnis zu der starken Widerstandsänderung des NERNST-Stiftes viel zu kleinen Regelbereiches eher störend als nützlich. Infolgedessen wurde nur ein kleiner regelbarer Vorwiderstand zur Stabilisierung eingeschaltet. Als wenig geeignet erwies sich fernerhin die Art der Ablesung der Spektrometertrommel, die mit einem Fernrohr über Spiegel erfolgte, denn die Spiegel wurden immer wieder durch Erschütterungen dejustiert. Stattdessen wurde eine Kontaktscheibe eingebaut, deren Umdrehungen mit Hilfe eines Gesprächszählers gemessen wurden. Als Absorptionsgefäß wurde ein etwa 30 cm langes Glasrohr von 3.2 cm Durchmesser benutzt, das mit aufgekitteten  $KBr$ -Fenstern versehen war. Das flüssige Hydrazin

1) L. F. AUDRIETH, H. NESPITAL und H. ULICH, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 677. 2) G. B. B. M. SUTHERLAND, Nature **126** (1930) 916. 3) S. IMANISHI, Nature **127** (1931) 782. Sci. Pap. Inst. Tokyo **16** (1931) 1. 4) L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **38** (1938) 96. 5) Erscheint demnächst als Nr. III dieser Aufsatzreihe. Herr GOUBEAU stellte uns dankenswerterweise die Ergebnisse seiner Aufnahmen bereits zur Verfügung. 6) Mittels der Wärmeleitfähigkeitsmethode wurden von Herrn cand. chem. H. KROME einige vorläufige Messungen der Molwärme des Hydrazins ausgeführt. Eine ausführliche Mitteilung darüber erfolgt später. 7) E. BARTHOLOMÉ, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 131.



befand sich in einem kleinen Ansatz, der getrennt von der Gefäßwicklung geheizt wurde. Da der Siedepunkt des Hydrazins weit über Zimmertemperatur liegt ( $113.5^{\circ}$ ), wurde das Gefäß mit einer Heizwicklung versehen, die so dimensioniert war, daß die Fenster stets eine etwa  $20^{\circ}$  höhere Temperatur besaßen als die Rohrmitte. Auf diese Weise konnte zwar ein Beschlagen der Platten vermieden werden, es zeigte sich aber, daß auch das gasförmige Hydrazin die Politur angriff, so daß die Platten mehrfach abgenommen und neu poliert werden mußten. Als Kitt wurde Apiezonwachs W verwendet, das bei den in Frage kommenden Temperaturen von  $70^{\circ}$  bei genügender Festigkeit noch dicht hielt. Eine Reaktion des Kitts mit dem Hydrazin konnte nicht beobachtet werden. Bei den verschiedenen Messungen mit altem und mit neuem Hydrazin ergaben sich stets wieder die gleichen Banden. Kürzere Gefäße bei höherer Temperatur zu benutzen, erschien nicht ratsam, da dabei offenbar eine Zersetzung des Hydrazins eintritt, denn ein kurzes Quarzgefäß (Fensterdicke 5 mm, Rohrwandstärke 3 mm bei 32 mm Durchmesser) explodierte, nachdem es längere Zeit auf  $118^{\circ}$  gehalten worden war.

### Darstellung des Hydrazins.

Zur Darstellung des wasserfreien Hydrazins wurde die Methode der Destillation über Bariumoxyd gewählt. Es wurde in Anlehnung an die Apparatur von HALE und SHETTERLY<sup>1)</sup> und WELSH<sup>2)</sup> das Hydrat über Bariumoxyd zunächst am Rückflußkühler destilliert, dann in das Gefäß überdestilliert. Schlauchverbindungen wurden vollkommen vermieden, der Kolben wurde mit einem langen Schliff angesetzt, der am obersten Rande etwas gefettet wurde.

Zur eigentlichen Darstellung erwies sich folgende Vorschrift am geeignetsten: Unter Eiskühlung wurde zu der abgewogenen Menge des Hydrates (Schering p. A.) das anderthalbfache der theoretisch notwendigen Menge Bariumoxyd gegeben. Die Zugabe mußte unter Eiskühlung in kleinen Portionen erfolgen, um eine zu starke örtliche Erhitzung und damit Zersetzung zu vermeiden. Nach dem Ansetzen des Kolbens an die Apparatur wurde diese mehrfach abwechselnd evakuiert und wieder mit Stickstoff gefüllt, der einer Bombe entnommen und mit alkalischem Pyrogallol und glühendem Kupfer vom

<sup>1)</sup> C. F. HALE und F. F. SHETTERLY, J. Amer. chem. Soc. **33** (1911) 1071.

<sup>2)</sup> T. W. B. WELSH, J. Amer. chem. Soc. **37** (1915) 499.



Sauerstoff befreit wurde. Unter langsamer Steigerung der Temperatur bis auf etwa 60° bis 70° C und einem Druck von etwa 20 mm Hg wurde mehrere Stunden am Rückflußkühler destilliert, wobei eine Verfestigung eintrat. Der Rückflußkühler wurde dann abgestellt und erst jetzt der LIEBIG-Kühler mit Eiswasser gefüllt, um eine vorzeitige Kondensation von etwa übergegangenem Hydrazinhydratdampf zu vermeiden. Bei wenigen Millimetern Druck wurde das Hydrazin in den angeschmolzenen seitlichen Ansatz des Meßgefäßes überdestilliert. Zur weiteren Reinigung wurde das Destillat verschiedene Male eingefroren und wieder aufgetaut bei gleichzeitigem Absaugen mit einer Ölpumpe. Schließlich wurde das gefüllte Gefäß unter Vakuum abgeschmolzen. Zur Prüfung auf Reinheit wurde jeweils der Schmelzpunkt bestimmt, der nach den Angaben der Literatur<sup>1)</sup> 1° bis 2° C beträgt, während der Schmelzpunkt des Hydrates unterhalb — 40°<sup>2)</sup> liegt, so daß sich eine größere Verunreinigung leicht hätte nachweisen lassen. Der Siedepunkt des Hydrazins betrug 113.5 bei 760 mm Hg. Dieser Wert stimmt ebenfalls sehr gut mit den in der Literatur<sup>3)</sup> angegebenen Werten überein.

Auch die Ergebnisse zahlreicher RAMAN-Aufnahmen von GOUBEAU<sup>4)</sup> an Hydrazin, das in dieser Apparatur und nach dieser Methode hergestellt wurde, ergaben eindeutig, daß es sich um reines Hydrazin handelte.

### Messung des Hydrazin-Dampfdrucks.

Da die Einstellung der Schichtdicke im Absorptionsgefäß durch den Dampfdruck geschah, so erwies sich eine vorherige Messung desselben als notwendig.

Das Hydrazin befand sich in einer kleinen Glaskugel, die über ein kleines Hg-Manometer mit einer künstlichen Atmosphäre verbunden war. Kugel und Manometer befanden sich in einem Heizbad. Bei verschiedenen Temperaturen wurde in der künstlichen Atmosphäre ein Druck eingestellt, der ungefähr dem Dampfdruck entsprach. Die Abweichung davon wurde dann an dem kleinen Hg-Manometer abgelesen. Eine Reaktion des Quecksilbers mit dem Hydrazin konnte auch nach sehr langer Berührung nicht festgestellt werden. Das Ergebnis ist

<sup>1)</sup> TH. CURTIUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **29** (1896) 768. C. A. LOBRY DE BRUYN, Ber. dtsch. chem. Ges. **28** (1895) 3085. F. FRIEDRICH, Z. anorg. allg. Chem. **127** (1923) 223. <sup>2)</sup> CURTIUS und H. SCHULZ, J. prakt. Chem. (2) **42** (1890) 530.

<sup>3)</sup> CURTIUS und LOBRY DE BRUYN, loc. cit. <sup>4)</sup> GOUBEAU loc. cit.

in Fig. 1 dargestellt. Berechnet man die Verdampfungswärme des Hydrazins, so ergeben sich dafür 10000 cal/Mol. Bildet man  $L/T_s$ , so erhält man 25·8, also einen Wert, der höher liegt, als es die PICTET-TROUTONSche Regel fordert. Daraus muß man auf starke Assoziation schließen, eine Vermutung, die gelegentlich der Messung der

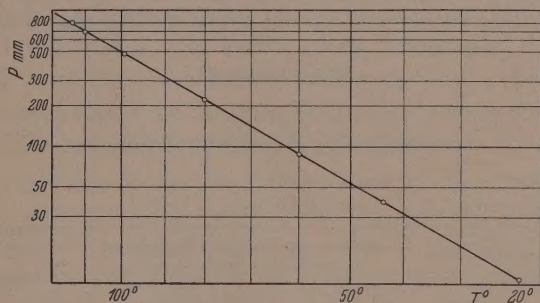


Fig. 1. Dampfdruckkurve des Hydrazins.

Molwärme des Hydrazins<sup>1)</sup> bestätigt wurde. Wie aus diesen Messungen hervorgeht, ist das Hydrazin sogar bei den für die Ultrarotmessungen benutzten Drucken und Temperaturen weitgehend assoziiert, so daß also tatsächlich das Spektrum der Doppelmolekeln<sup>2)</sup> gemessen wurde.

Als Ursache der Assoziation muß man Wasserstoffbindungen annehmen, die zwischen den Stickstoff- und Wasserstoffatomen zweier verschiedener Molekeln

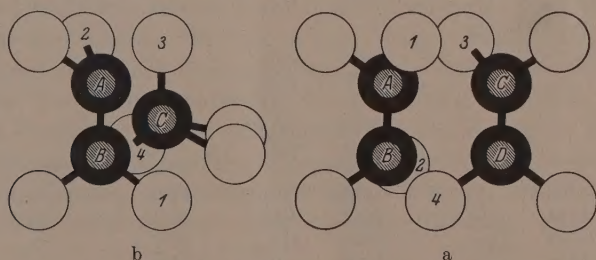


Fig. 2. Konfigurationen zweier assoziierter Hydrazinmolekeln.

Die Wasserstoffbindungen sollen vorliegen zwischen A und 3, C und 1, B und 4, D und 2. Bei b ist Molekül D hinter C zu denken.

<sup>1)</sup> KROME, loc. cit. <sup>2)</sup> Daß es sich um Doppelmolekeln handelt, geht mit großer Wahrscheinlichkeit aus einer von KROME ausgeführten Molgewichtsbestimmung hervor. Bei 100° C und 500 mm Hg ergab sich ein Wert von 64·5.

wirksam sind. Für die Konfiguration des Doppelmolekül kommen zwei verschiedene Möglichkeiten in Frage, die in Fig. 2 gezeichnet sind.

Entweder lagern sich zwei gleichartige Moleküle zusammen (2a), dann liegen die Verbindungslinien der Stickstoffatome parallel zueinander, oder zwei verschiedene (2b), dann stehen die Verbindungslinien derselben senkrecht aufeinander (bezüglich der Unterscheidung der beiden Hydrazinarten siehe weiter unten). Eine Entscheidung, welche von diesen beiden Konfigurationen vorliegt bzw. ob sie beide gleichzeitig vorliegen, ließe sich aus der Strukturanalyse mit Röntgenstrahlen treffen.

### Meßergebnisse.

In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Ultrarotmessungen zusammengestellt mit Angabe der ungefähren Intensitäten der einzelnen Linien.

Tabelle 1.

Ultrarotspektrum (Dampf)		RAMAN-Spektrum (Flüssigkeit)		Deutung
cm <sup>-1</sup>		bei 15° C cm <sup>-1</sup>	bei 100° C cm <sup>-1</sup>	
		101	(1) 95	
		513	(1) —	
		749	(0) 761	$\delta_{4s}$
815	(2)	802	(2) 803	$\delta_{2s}$
850	(2)	876	(6) 872	$\nu_{0s}$
930	(10)	943	(1) 936	$\delta_{2a}$
965	(10)	995	(1) 988	$\delta_{3a}$
1082	(1)	1108	(8) 1100	$\delta_{3s}$
1165	(0)	1199	(0) —	
1282	(3)	1316	(1b) 1)	$\delta_{1s}$
1585	(7)	1618	(5) 1614	$\delta_{1a}$
2215	(2)			$\delta_{2a} + \delta_{1s}$
		2848	(00) —	
		2885	(00) —	
		2971	(0) 2949	
		2994	(1) 2994	
		3044	(00) —	
		3078	(1) 3085	
3160	(1)	3182	(10) 3186	$\nu_{1s}$
3255	(10)	3241	(6) 3248	$\nu_{1a}$
3285	(10)	3265	(10) 3265	$\nu_{2a}$
3360	(2)	3328	(9) 3333	$\nu_{2s}$

Im Steinsalzgebiet treten drei starke Linien auf: 930 cm<sup>-1</sup>, 965 cm<sup>-1</sup> und 1585 cm<sup>-1</sup> und sechs schwächere: 815 cm<sup>-1</sup>, 850 cm<sup>-1</sup>,

1) Die Aufnahme bei 100° wurde ohne Filter gemacht. Zufällig koinzidiert diese Linie mit einer anderen und läßt sich daher nicht genau messen.



1082  $\text{cm}^{-1}$ , 1165  $\text{cm}^{-1}$ , 1282  $\text{cm}^{-1}$  und 2215  $\text{cm}^{-1}$ . Die beiden Linien 930  $\text{cm}^{-1}$  und 965  $\text{cm}^{-1}$  gehören mit zu den intensivsten Linien. Die anderen mit Ausnahme der Bande bei 1585  $\text{cm}^{-1}$  sind im Verhältnis dazu viel schwächer. Ein ähnliches, wenn nicht noch krasserer Intensitätsverhältnis findet sich bei den im Quarzgebiet gemessenen Frequenzen, nämlich zwei starken Linien bei 3255  $\text{cm}^{-1}$  und 3285  $\text{cm}^{-1}$ , und zwei ausgesprochen schwachen Linien bei 3160  $\text{cm}^{-1}$  und 3360  $\text{cm}^{-1}$ . Im Gebiet von 2300  $\text{cm}^{-1}$  bis 3000  $\text{cm}^{-1}$  wurden keine Messungen ausgeführt, da hierfür kein geeignetes Prisma zur Verfügung stand.

### Diskussion der Meßergebnisse.

Im Verein mit den in der Tabelle ebenfalls angegebenen RAMAN-Frequenzen soll nun unter Verwendung der Auswahlregeln<sup>1)</sup> eine Zuordnung der gemessenen Frequenzen versucht werden, wobei freilich angenommen werden muß, daß die Frequenzen und sonstigen Eigenschaften der  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Molekeln innerhalb der Doppelmolekeln von denen der freien  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Molekeln nicht allzu sehr verschieden sind<sup>2)</sup>.

Zur Diskussion stehen drei Molekülmodelle: 1. die Sessel-, 2. die Wannen- und 3. die unsymmetrische Form.

Am einfachsten läßt sich zeigen, daß das Sesselmodell dem gegebenen Tatbestand nicht gerecht wird. Bei seinem Vorhandensein dürften nur je sechs voneinander verschiedene RAMAN- und Ultrarotfrequenzen auftreten. Ein Blick auf die Tabelle 1 lehrt aber, daß weder die verlangte Zahl, noch die geforderten Intensitäten auftreten, und daß fernerhin mit einer Ausnahme (die sich bei der späteren Deutung als Oberton erweist) jeder Ultrarotfrequenz eine entsprechende RAMAN-Frequenz zugeordnet werden kann, wenn man von der Verschiebung absieht, die sich dadurch ergibt, daß die RAMAN-Messungen an der Flüssigkeit, die im ultraroten Gebiet an Hydrazin in dampfförmigem Zustand vorgenommen wurden. Die Zusammenfassung zusammengehöriger Ultrarot- und RAMAN-Frequenzen ist nicht schwer, wenn man die Tatsache berücksichtigt,

<sup>1)</sup> Vgl. die vorangehende Abhandlung I. <sup>2)</sup> Die Berechtigung zu dieser Annahme, speziell für den Fall des Hydrazins, wird in der Abhandlung III noch eingehender diskutiert werden. Hier möge nur kurz darauf hingewiesen werden, daß in analogen Fällen die Unterschiede tatsächlich nicht sehr erheblich sind; z. B. sind beim Wasser die Schwingungen der Flüssigkeit gegenüber denen im Dampfzustand nur um etwa 3 bis 5% verschoben. Vgl. z. B.: R. MECKE, Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys. 9, II. S. 365, Tabelle 19.

daß die meisten der RAMAN-Frequenzen mit steigender Temperatur, also Annäherung an den gasförmigen Zustand, den Werten der Ultrarotmessungen zustreben.

Aber auch das Wannenmodell entspricht nicht den Tatsachen. Neun ungefähr gleich starke Linien sind hier im Ultrarot erlaubt. Dabei lassen sich in bezug auf ihre Intensitäten zwei deutlich voneinander verschiedene Gruppen beim Ultrarotspektrum unterscheiden. Dreizehn verschiedene Frequenzen sind nun gemessen worden, vier davon müßten also als Ober- bzw. Kombinationstöne gedeutet werden. Das führt aber zu Schwierigkeiten, ganz abgesehen von dem merkwürdigen Zufall, daß allein drei von diesen vier Frequenzen zahlenmäßig drei RAMAN-Frequenzen entsprechen. Beim RAMAN-Effekt sollten vier Linien kräftig hervortreten, tatsächlich wurden aber sieben stärkere gefunden. Bei der Seltenheit, mit der Kombinations- und Obertöne im RAMAN-Effekt aufzutreten pflegen, ist es nicht möglich, diese Linien plausibel unterzubringen.

In Gegensatz dazu springt die Übereinstimmung der Meßresultate mit den Forderungen der unsymmetrischen Form sofort ins Auge. Es sind tatsächlich die verlangten fünf starken Ultrarotschwingungen vorhanden. Die verlangten schwachen sind gleichfalls vorhanden, nur sind es acht statt sieben. Mindestens eine Linie ist also als Ober- bzw. Kombinationston zu deuten, oder dem Doppelmolekül zuzuschreiben. Wie es die Auswahlregeln fordern entsprechen den starken Ultrarotfrequenzen in fast allen Fällen schwache RAMAN-Linien und umgekehrt<sup>1)</sup>. Die erwähnten fünf stärkeren Ultrarotschwingungen gehören zur Symmetriegruppe  $A_2$ . Die zwei schnellen Frequenzen müssen den Wasserstoffschwingungen angehören, und zwar wird man  $\nu_{1a} = 3255 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{2a} = 3285 \text{ cm}^{-1}$  zuordnen, denn bei  $\nu_{2a}$  beteiligen sich infolge der unsymmetrischen Schwingungsform die Stickstoffmoleküle viel weniger an der Schwingung als bei  $\nu_{1a}$ , wo beide zusammen gegen die Wasserstoffatome schwingen;  $\nu_{2a}$  kommt daher scheinbar eine kleinere Masse und dementsprechend die höhere Frequenz zu. Aus dem gleichen Grunde wird man von den langsamen Knickschwingungen  $\delta_{2a} = 930 \text{ cm}^{-1}$  und  $\delta_{3a} = 965 \text{ cm}^{-1}$  zusammenfassen. Diese Begründung, die auch bei der Zuordnung

<sup>1)</sup> Die bei der Ableitung der Auswahlregeln von SCHÄFER (loc. cit.) für die einzelnen Schwingungen geforderten Intensitäten sind frequenzabhängig. Deswegen dürfen nur jeweils benachbarte Schwingungen miteinander verglichen werden.

der  $A_1$ -Schwingungen benutzt werden wird, ist natürlich absolut nicht zwingend. Es ist aber für das folgende vollkommen gleichgültig, wie man die Verteilung der stets dicht beieinander liegenden Schwingungen vornimmt.

Die restliche Frequenz  $1585\text{ cm}^{-1}$  muß also zu  $\delta_{1a}$  gehören. Die entsprechenden RAMAN-Linien sind  $\nu_{1a} = 3241\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{2a} = 3265\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{2a} = 943\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{3a} = 995\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_{1a} = 1618\text{ cm}^{-1}$ .

Auf die Schwingungsformen mit der Symmetrie  $A_1$  sind jetzt noch sieben Frequenzen zu verteilen. Aus den Auswahlregeln ergibt sich, daß alle sieben Schwingungen ein Ultrarotverbot in den benachbarten Symmetrien besitzen, und zwar sind vier bei der Sesselform, drei bei der Wannenform inaktiv. Für die letzten drei gilt ein RAMAN-Verbot in der Sesselform. Sucht man sich die stärksten der RAMAN-Frequenzen heraus, so wird man diese den vier erstgenannten Schwingungen zuordnen. Andererseits läßt sich im voraus sagen, daß zwei der Schwingungen etwa zwischen  $800$  und  $900\text{ cm}^{-1}$  liegen müssen, zwei über  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Der totalsymmetrischen Schwingung  $\nu_{0s}$  wird man die stärkere RAMAN-Linie zuordnen, also  $850\text{ cm}^{-1}$  und folglich  $\delta_{2s} = 815\text{ cm}^{-1}$ . Die beiden Wasserstoffschwingungen sind gleich stark, so daß sich aus Intensitätsbetrachtungen leider keine Anhaltspunkte ergeben. Aber aus den obenerwähnten Gründen muß man  $\nu_{1s} = 3160\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{2s} = 3360$  zuordnen. Ebenso gehören  $\delta_{3s} = 1082\text{ cm}^{-1}$  und  $\delta_{1s} = 1282\text{ cm}^{-1}$  zusammen. Von den acht schwachen Ultrarotschwingungen sind nun zwei noch nicht zugeordnet. Man könnte versuchen, eine davon der noch fehlenden inneren Rotation zuzuordnen. Es wird später gezeigt, daß dies weder mit  $1165\text{ cm}^{-1}$  noch mit  $2215\text{ cm}^{-1}$  möglich ist. Letztere tritt nicht im RAMAN-Spektrum auf und könnte ihrer Lage nach als Kombinationsschwingung gedeutet werden. Mit der zur Verfügung stehenden Apparatur ist es nur möglich, starke Obertöne, also solche vom Charakter  $A_2$ , zu beobachten. Die wahrscheinlichste dafür in Frage kommende Zusammensetzung ist  $A_1 \cdot A_2 = A_2$ . Die Kombination  $\delta_{2s} = 1282\text{ cm}^{-1}$  und  $\delta_{2a} = 930\text{ cm}^{-1}$  entspricht gut den zahlenmäßigen Anforderungen. Man erhält so  $2212\text{ cm}^{-1}$  gegenüber dem gemessenen Wert  $2215\text{ cm}^{-1}$ .

Außer der Ultrarotfrequenz  $1165\text{ cm}^{-1}$  und der entsprechenden  $1199\text{ cm}^{-1}$  im RAMAN-Effekt sind eine große Zahl von Linien des RAMAN-Spektrums noch nicht gedeutet, die fast alle sehr schwach sind. Zu ihrer Erklärung trägt die Tatsache bei, daß die meisten von



ihnen bei höherer Temperatur im RAMAN-Effekt entweder völlig verschwinden oder sehr starke Intensitätsveränderungen erleiden.

Die Angaben darüber, die der Arbeit von GOUBEAU<sup>1)</sup> entstammen, sind in der letzten Spalte der Tabelle 1 enthalten.

Betrachtet man zunächst die ganze Gruppe von sechs Schwingungen von  $2848\text{ cm}^{-1}$  bis

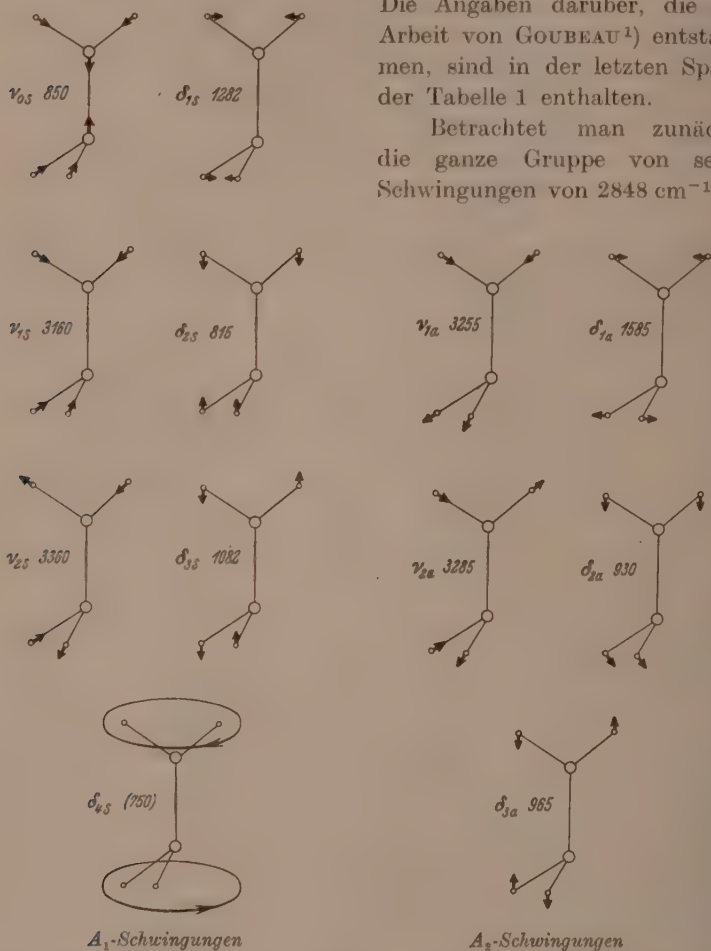


Fig. 3.

$3078\text{ cm}^{-1}$ . Man kann sie alle deuten als auf Grund von Assoziationserscheinungen<sup>2)</sup> verschobene Wasserstoffschwingungen. Es ist

<sup>1)</sup> GOUBEAU, loc. cit.

<sup>2)</sup> Siehe auch GOUBEAU, loc. cit.

bekannt<sup>1)</sup>, daß dadurch eine Verschiebung um ungefähr  $300\text{ cm}^{-1}$  eintritt. Diese Schwingungen als Kombinationstöne zu deuten, ist abwegig, da einerseits solche im RAMAN-Effekt kaum auftreten und andererseits sich auch rein zahlenmäßig keine Möglichkeit dazu bietet. Ebenso sind wohl die einzige im Ultrarot noch nicht gedeutete Schwingung  $1165\text{ cm}^{-1}$  und die entsprechende im RAMAN-Effekt  $1199\text{ cm}^{-1}$  zu deuten, ebenfalls die Linie  $513\text{ cm}^{-1}$ . Bei den Schwingungen  $1165\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1199\text{ cm}^{-1}$  und  $513\text{ cm}^{-1}$  handelt es sich nicht um einfache Verschiebungen, sondern wohl um neu auftretende Linien, die durch Schwingungen der beiden Moleküle gegeneinander im assoziierten Doppelmolekül gedeutet werden können.

Die zu den Schwingungen gehörigen Bewegungsformen sind in Fig. 3 gezeichnet.

Es besteht nunmehr noch die Aufgabe, die Möglichkeit der inneren Rotation zu untersuchen. Von den beobachteten Frequenzen ist bisher noch keine dieser Bewegungsform zugeordnet worden. Man wird versuchen, eine der langsamen Schwingungen dazu zu benutzen. Aus den eben erwähnten Gründen kommt dafür nur noch  $\nu = 749\text{ cm}^{-1}$  in Frage. Eine Entscheidung über die Richtigkeit dieser Zuordnung kann getroffen werden aus dem Vergleich der gemessenen<sup>2)</sup> mit der aus den Normalschwingungen berechneten spezifischen Wärme. Dabei darf man auch den Beitrag der inneren Rotation auf die gleiche Weise berechnen, da es sich bei der oben gewählten Frequenz in dem untersuchten Temperaturgebiet eigentlich noch nicht um Rotationen, sondern um eine Drillschwingung handelt.

In der Tat läßt sich mit  $\nu = 749\text{ cm}^{-1}$  eine recht befriedigende Übereinstimmung der experimentell bestimmten mit den berechneten Werten erzielen. Die Messung der Molwärme erfolgte bei einem Druck von  $10^{-4}\text{ mm Hg}$ , also in einem Gebiet, wo bereits vollständiger Zerfall in Einzelmolekeln eingetreten ist, während das Spektrum — wie bereits mehrfach erwähnt — an assoziierten Molekeln aufgenommen wurde. Der Einfluß der Assoziation auf die Schwingungen ist nicht sicher abzuschätzen, möglicherweise ist es aber gerade so, daß sich die Verschiebungen einiger Frequenzen nach kürzeren Wellen mit der entgegengesetzt gerichteten einiger anderer Fre-

<sup>1)</sup> M. FREYMANN und R. FREYMANN, Indian J. Physics, RAMAN Jubilee Volume.    <sup>2)</sup> KROME; loc. cit.

quenzen aufheben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Temperatur ° C	Molwärme	
	ber.	gem.
40	9·65	9·6
67	10·38	10·4

Im Ultrarot wurde bei  $749\text{ cm}^{-1}$  keine Linie beobachtet. Da es sich um eine  $A_1$ -Schwingung handelt, ist es durchaus denkbar, daß sie zu schwach absorbiert, um wahrgenommen zu werden.

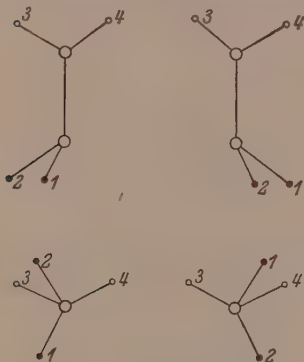


Fig. 4. Konfigurationen des Hydrazins.

Beim Äthan war für die Drillschwingung der Wert  $310\text{ cm}^{-1}$  gefunden worden, entsprechend einer Hemmung von  $\sim 3000\text{ cal}$ . Man wird also nicht fehlgehen, wenn man dem Hydrazin eine Hemmung von 6 bis  $10000\text{ cal}$  zuordnet. Dieser Wert würde in Übereinstimmung stehen mit dem von PENNEY und SUTHERLAND<sup>1)</sup> für die höhere Schwelle berechneten ( $0.33\text{ eV}$ ). Er gibt freilich nur ein rohes Mittel über die Potentialmulde.

Feinheiten, wie etwa die Größe der von ihnen berechneten kleineren Schwelle ( $0.2\text{ eV}$ ) gehen dabei natürlich verloren. Die Annahme dieser zweiten Schwelle führt übrigens zwangsläufig zur Existenz von zwei Arten von Hydrazin, die durch eine Drehung der einen  $NH_2$ -Gruppe um die  $N-N$ -Verbindungsline auseinander hervorgehen, wie es in Fig. 4 gezeichnet ist. Im Schwingungsspektrum kann sich diese Besonderheit nicht bemerkbar machen, weil die Kraftverhältnisse in beiden Fällen die gleichen sind. Dagegen können Unterschiede zwischen der statistischen und der thermischen Entropie entstehen, wenn mit abnehmender Temperatur keine Homogenisierung eintritt, sondern das Gleichgewicht zwischen beiden Modifikationen einfriert.

Die Zuordnung der Normalschwingungen erfolgte vollkommen zwanglos. Eine Durchbrechung der Auswahlregeln liegt an keiner

<sup>1)</sup> PENNEY und SUTHERLAND, loc. cit.



Stelle vor. Wenn auch damit gerechnet werden muß, daß die an Doppelmolekeln bestimmten Normalschwingungen nicht exakt mit denen der Einzelmolekeln übereinstimmen werden, so darf man doch die Tatsache als gesichert ansehen, daß dem  $N_2H_4$  eine vollkommen unsymmetrische Gestalt zuzuschreiben ist, das ebenso wie das Äthan bei normaler Temperatur keiner freien Rotation fähig ist, sondern nur Drillschwingungen ausführen kann.

Herrn Prof. Dr. A. EUCKEN danken wir für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre stete Förderung, Herrn Dr. habil. SCHÄFER und Herrn Dozent Dr. GOUBEAU für zahlreiche Diskussionen. Ferner schulden wir Dank Herrn Prof. Dr. R. W. POHL für zahlreiche  $KBr$ -Platten, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung des Spektrographen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Juni 1939.

## Über zwischenmolekulare Kräfte und Zähigkeit von Flüssigkeiten.

Von

H. Harms.

(Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Halle-Wittenberg.)

(Eingegangen am 5. 6. 39.)

(Mit 1 Figur im Text.)

Der Zusammenhang zwischen Viscosität einer Flüssigkeit und chemischer Konstitution der die Flüssigkeit aufbauenden Moleküle wird auf Grund bestimmter Vorstellungen über die Impulsüberführung in Flüssigkeiten und an Hand eines ausgewählten Materials aufgezeigt. Die Untersuchungen zeigen, daß es immer möglich sein wird, bei Kenntnis der Gestalt der die Flüssigkeit aufbauenden Moleküle, der von ihnen ausgehenden zwischenmolekularen Kräfte (Richt-, Induktions- und Dispersionskräfte) und ihrer Wärmebewegung das Viscositätsverhalten (Größe, Temperatur- und Druckabhängigkeit des Viscositätskoeffizienten) von Flüssigkeiten anzugeben.

### I.

Die Frage nach der Größe der inneren Reibung ist molekular gesehen die Frage nach der Art und der Größe der Impulsüberführung. Ausreichende Vorstellungen über die Impulsüberführung bestehen bis heute nur für den gasförmigen Zustand. Die Impulsüberführung geschieht hier, wie die kinetische Gastheorie lehrt, durch den Impulstransport der in Wärmebewegung befindlichen Moleküle. Für den flüssigen Zustand haben wir<sup>1)</sup> kürzlich auf Grund umfangreicher Untersuchungen über die innere Reibung von einfachen Flüssigkeitsgemischen molekularphysikalische Vorstellungen über Art und Größe der Impulsübertragung in Flüssigkeiten entwickelt. Über die Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse auf einheitliche Flüssigkeiten (nicht Gemische) soll in dieser Arbeit berichtet werden, weil die Viscosität von Flüssigkeiten auf Grund der Kenntnisse über den sterischen Bau der die Flüssigkeit aufbauenden Moleküle, vor allem aber auf Grund der in den letzten 10 Jahren erhaltenen Ergebnisse über Art und Größe der zwischenmolekularen Kräfte auf molekularer Grundlage behandelt und einem endgültigen Verständnis nähergebracht werden kann.

<sup>1)</sup> H. HARMS, H. RÖSSLER und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 321. Siehe auch K. L. WOLF, Z. Ver. dtsch. Ing. **83** (1939) 781, Nr. 26.

Aus früheren Untersuchungen über Zähigkeit, Form und Festigkeit der molekularen Teilchen in Flüssigkeiten, die sich aus Messungen der Orientierungspolarisation, der Raumbeanspruchung und der Mischungswärmen ergaben, ließen sich folgende, für die Erklärung der Viscositäten von Flüssigkeiten grundlegende Erkenntnisse gewinnen<sup>1)</sup>:

1. Der übliche Viscositätskoeffizient ( $\eta$ ) ist, da er jeweils auf 1 cm<sup>3</sup> bezogen wird, für eine molekulare Betrachtungsweise ungeeignet. Beim Vergleich verschiedener Substanzen miteinander liegen nämlich sowohl hinsichtlich der Zahl der „Impulsempfänger“ (Zahl der Moleküle, welche die 1 cm<sup>2</sup> große impulsgebende Platte besetzen) als auch hinsichtlich der Zahl der Impulsüberträger (Zahl der Moleküle in dem Kubikzentimeter), uneinheitliche und wechselnde Bedingungen vor. Betrachtet werden muß — wenn molekularphysikalisch vorgegangen werden soll — ein auf gleiche Anzahl Impulsempfänger und Impulsüberträger bezogener molarer Viscositätskoeffizient ( $\eta_M$ ), der mit dem üblichen Viscositätskoeffizienten in folgendem Zusammenhang steht:

$$\eta_M = \eta (V_M)^{1/3},$$

wobei  $V_M$  das Molvolumen der betreffenden Flüssigkeit bedeutet<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe hierzu: K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237 und H. HARMS, H. RÖSSLER und K. L. WOLF, loc. cit., sowie weitergehende Einzelheiten in den Dissertationen von CHR. HENNINGS, Kiel 1935; H. PAHLKE, Kiel 1936; H. HARMS, Würzburg 1937; H. FRAHM, Würzburg 1937 und H. RÖSSLER, Halle 1939.

<sup>2)</sup> Der molare Viscositätskoeffizient mißt die Impulsübertragung im Molwürfel. Physikalisch bedeutet die Heranziehung des Molvolumens in der oben angegebenen Gleichung die richtig erfolgte Einbeziehung der Molekülpackung. Die  $(V_M)^{2/3}$  cm<sup>2</sup> große Fläche des Molwürfels wird immer, ebenso wie die  $(V_M)^{1/3}$  cm lange Überführungsstrecke im Molwürfel unabhängig von der gerade betrachteten Substanz von gleich vielen Molekülen besetzt  $[(N_L)^{2/3}$  bzw.  $(N_L)^{1/3}]$ . Es muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß in der Literatur (siehe z. B.: R. KREMANN, Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe, im Handbuch der allgemeinen Chemie, Bd. V, Leipzig 1928, S. 214) der molare Viscositätskoeffizient durch  $\eta(V_M)^{2/3}$  definiert wird. Schon TITANI (Bull. chem. Soc. Japan **2** (1927) 161, Nr. 6) weist, wie wir später erfahren haben, auf die unzumutbare Definition dieses molaren Viscositätskoeffizienten, für den er den Namen „molare Viscositätsarbeit“ vorschlägt, hin und definiert, um Überschneidungen zu vermeiden, eine molare Fluidität, die identisch ist mit dem reziproken Wert des oben angegebenen molaren Viscositätskoeffizienten. Wir halten es aus systematischen Gründen und Gründen der Klarheit für richtig, die neue Definition unmittelbar auf den Viscositätskoeffizienten zu beziehen. Die Wechselbeziehung zwischen molarer Fluidität und molarem Viscositätskoeffizienten bleibt dann erhalten.

2. Die Impulsüberführung in einer Flüssigkeit erfolgt nicht nur auf dem Wege mechanischer Stoßausgleichung — wir bezeichnen diese Art der Impulsübertragung wie üblich als Impulstransport — sondern ist wesentlich bestimmt durch die zwischen den molekularen Teilchen bestehenden Wechselwirkungsenergien. Der Impuls wird insbesondere bei assoziierten Flüssigkeiten, wo viele Moleküle zu übergeordneten Einheiten („Übermolekülen“) fest verknüpft sind innerhalb dieser Einheiten nicht stufenweise fortgepflanzt, sondern in Art einer Welle, die sich stetig durch den ganzen Komplex fortpflanzt. Diese Art der Impulsüberführung bezeichnen wir im Gegensatz zum Impulstransport als Impulsleitung. An Stelle des von freier Weglänge zu freier Weglänge unterbrochenen Impulstransportes tritt eine durch die Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte ermöglichte Impulsleitung über viele Moleküle, die um so besser ist, je stärker die Assoziation, d. h. je größer die Assoziationsenergie ist. Betrachten wir also die gesamte Impulsüberführung, so tritt je nach Maßgabe der Assoziationsgrade Impulsleitung ein, die in ihrer „Güte“ durch die Assoziationsfestigkeit bestimmt ist. Der Impuls überspringt auf seinem Wege gleichsam viele Moleküle und wird nur, wenn er von einem Komplex zum anderen weitergegeben wird, an den Stellen schwacher zwischenmolekularer Bindungen, den „Lockerstellen“, in ähnlich umständlicher Weise wie in Gasen weitergegeben. Die Größe des molaren Viscositätskoeffizienten ist in Flüssigkeiten im wesentlichen durch die durch verhältnismäßig wenig „Lockerstellen“ unterbrochene Impulsleitung bestimmt.

Versuche, die Viscosität von Flüssigkeiten in Zusammenhang mit der chemischen Konstitution der die Flüssigkeit aufbauenden Moleküle zu bringen, wurden immer wieder unternommen<sup>1)</sup>. Es entstand im Laufe der Zeit eine große Zahl von Viscositätsregeln, die, gegründet auf empirischem Material, den Einfluß des Molekulargewichts und der chemischen Konstitution auf die Viscosität wiedergeben sollten. In Wirklichkeit beschrieben alle diese Regeln jedoch nur eng begrenzte Teilgebiete und konnten keineswegs Anspruch auf Allgemeingültigkeit erheben. Obwohl später unter dem Einfluß der Arbeiten von THORPE und RODGER, die besonders in England Anklang und weitere Ausarbeitung fanden, eine gewisse formale umfassende

<sup>1)</sup> Siehe hierzu: R. KREMANN, Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe, im Handbuch der allgemeinen Chemie, Bd. V, Leipzig 1928, S. 203 bis 386 und die dort angegebene Literatur.



Beschreibung des Viscositätsverhaltens möglich wurde, blieb das physikalische Verständnis für diese Erscheinungen aus. Den Grund dafür sehen wir heute darin, daß hinreichende Kenntnisse über die von den Molekülen ausgehenden zwischenmolekularen Kräfte, die wesentlich das Viscositätsverhalten der Flüssigkeiten bestimmen, fehlten. Die Beantwortung der Frage nach der Größe der inneren Reibung von Flüssigkeiten kann — wenn sie nicht formal sein soll — grundsätzlich nur dann erfolgen, wenn die notwendigen Kenntnisse über Art und Größe der Verknüpfung der Moleküle innerhalb der Flüssigkeiten vorhanden sind. Diesbezügliche Untersuchungen lagen aber nicht vor und das war der Grund für die oft große Ratlosigkeit gegenüber den Viscositätserscheinungen, die besonders fühlbar bei solchen Stoffen werden mußte, die nicht einmal in ihrer molekularen Struktur völlig aufgeklärt waren<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> So ist auch eine streng molekularphysikalische Behandlung der inneren Reibung bei solchen Stoffen grundsätzlich nicht möglich, bei denen noch keine genügenden Kenntnisse über ihre molekulare und übermolekulare Struktur vorhanden sind. Die Behandlung wird sich in diesen Fällen vorläufig, ebenso wie die Behandlung der Oberflächen- und Grenzflächenspannung (siehe L. SIBATYA und M. RAMA RAO, *Nature* **143** (1939) 723) auf halb empirischer Grundlage beschränken müssen. Einen derartigen Versuch stellen die Viscositätsarbeiten von E. N. DA C. ANDRADE (*Philos. Mag.* (7) **17** (1934) 497, 698) und von W. KUHN (*Z. physik. Chem.* (B) **42** (1939) 1 und *Angew. Chem.* **52** (1939) 16, 289) dar, die unter Zuhilfenahme makroskopischer Daten, wie Schmelzpunkt, Atomvolumen bzw. Elastizitätsmodul, das Viscositätsverhalten solcher Stoffe auf halb empirischer Grundlage zu beschreiben versuchen. Gegen die vielfach geübte Reduzierung der Viscosität und anderer Eigenschaften auf „korrespondierende“ Temperaturen und den Vergleich dieser Eigenschaften bei korrespondierenden Temperaturen (siehe hierzu THORPE und RODGER, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **185** (1894) 397 und in neuerer Zeit unter anderen E. BAUER, M. MAGAT und M. SURDIN, *Trans. Faraday Soc.* **33** (1937) 81; A. H. NISSEN und L. V. W. CLARK, *Nature* **143** (1939) 722) lassen sich grundsätzliche Bedenken erheben. Abgesehen von den extremen Fällen, die in ihrer formalen Beschreibung so weit gehen, daß alles Stoffspezifische verschwindet und dann in ihren Folgerungen nur zu leicht zu falschen Ergebnissen kommen (siehe hierzu als ein Beispiel: G. HUGEL, *Öl und Kohle* **15**, 2, 1939, S. 27), sind folgende Bedenken geltend zu machen (s. auch H. BEHRENS, *Diss. Halle* 1938): Das Theorem der übereinstimmenden Zustände beruht auf dem Prinzip der „mechanischen Ähnlichkeit“. Danach kann eine allgemeine Zustandsgleichung nur erwartet werden, wenn geometrische Gestalt, Abstände und kraftmäßige Verknüpfung der Moleküle aller Stoffe ähnlich, d. h. nur durch Proportionalitätsfaktoren unterschieden sind. Nun zeigt aber die Vielzahl der mit eigenen, spezifischen Eigenschaften begabten Moleküle, und die Mannigfaltigkeit der chemischen Reaktion bestätigt dies noch einmal, daß eine derartige Proportionalität in Wirklichkeit nicht besteht und daß, wenn sie trotzdem

Von der Molekularphysik aus ergibt sich eine einheitliche Darstellung der gesamten Viscositätsprobleme. Wenn im folgenden trotz der vielen vorhandenen Viscositätsmessungen der Erklärung von Viscositätserscheinungen immer noch Beschränkungen auferlegt werden müssen, dann vor allem aus dem Grunde, weil die hinreichenden Kenntnisse über den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten, das sind Angaben über Zahl, Grad und Festigkeit der Molekülassoziate (Übermoleküle), noch heute bei den meisten Stoffen fehlen<sup>1)</sup>.

## II.

Die in einer Flüssigkeit stets wirksamen zwischenmolekularen Kräfte, die ihren Ursprung in den aus elektrischen Elementarteilchen aufgebauten Atomen und Molekülen haben, stellen sich im allgemeinen als eine Überlagerung von drei Kräften dar, die man als Richt-, Induktions- und Dispersionskräfte unterscheidet<sup>2)</sup>. Die Richtkräfte bzw. Induktionskräfte bezeichnen die Wechselwirkungen permanenter Dipole untereinander bzw. die Wechselwirkungen permanenter Dipole mit polarisierbaren Molekülen, während die Dispersionskräfte jene Wechselwirkungen wiedergeben, die zwischen dipollosen, aber polarisierbaren Molekülen bestehen. Letztere kommen nach klassischen Vorstellungen durch die Wechselwirkung der Elektronenumläufe in den Atomen, die als oszillierende Dipole behandelt werden können, zustande. Die Größe der zwischenmolekularen Kräfte, die für den Betrag des Viscositätskoeffizienten von Bedeutung ist, läßt sich

zur Grundlage irgendwelcher Betrachtungen gemacht wird, ohne daß im einzelnen die Berechtigung der „mechanischen Ähnlichkeit“ geprüft wird, eine im allgemeinen unzulässige Annahme vorliegt. Vor allen Dingen ist von hier aus keine Möglichkeit für ein Verständnis der nun einmal vorhandenen Vielfalt der Erscheinungen gegeben. Eine solche scheint am ehesten möglich bei molekularphysikalischer Behandlung, die ihren Ausgangspunkt in den Qualitäten der Moleküle nimmt, unter denen Gestalt, Bewegung und Fähigkeit zur kraftmäßigen Verknüpfung im Vordergrund stehen.

<sup>1)</sup> Messungen, die Aufschluß über den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten geben, werden in unserem Institut laufend durchgeführt. — Auf die Notwendigkeit, die Viscositätserscheinungen auch zur Lösung praktischer Fragen auf molekularer Grundlage zu behandeln, wies H. ZORN (Chem.-Ztg. 61 (1937) 615; Angew. Chem. 50 (1937) 791; General Discussion on Lubrication and Lubricants, Bd. II, London 1937, S. 458) des öfteren hin. <sup>2)</sup> Zu diesen Kräften siehe O. FUCHS und K. L. WOLF, Hand- u. Jahrb. der chem. Physik, Bd. VI, I, Leipzig 1935, S. 416; K. F. HERZFELD, Handb. d. Physik, Bd. XXIV, 2, 2. Aufl., Berlin 1934, S. 183. Sowie die dort angegebenen Originalarbeiten von KEESOM, DEBYE und LONDON.

qualitativ und quantitativ aus der Größe der Dipolmomente ( $\mu_i$ ) und der Polarisierbarkeiten ( $\alpha_i$ ) bestimmen<sup>1)</sup>. Dispersionskräfte sind, da alle Atome und Moleküle polarisierbar sind, immer vorhanden; ihre Größe ist abhängig von den Polarisierbarkeiten der in Wechselwirkung getretenen molekularen Teilchen ( $\sim \alpha_i \alpha_j$ ). Richt- und Induktionskräfte sind an das Vorhandensein permanenter Dipole bzw. Partialdipole gebunden, ihre Größen sind durch die in Wechselwirkung getretenen Dipole ( $\sim \mu_i \mu_j$ ) bzw. durch die in Wechselwirkung getretenen Dipole mit polarisierbaren Molekülen ( $\sim \mu_i \alpha_j$ ) bestimmt. Dispersions- und Induktionskräfte zeigen — vorausgesetzt, daß keine Änderungen der Dipolmomente und der Polarisierbarkeiten durch Temperaturerhöhung, etwa durch Anregung behinderter Drehbarkeit oder Anregung von höheren Oszillationsstufen, eintreten — keine Temperaturabhängigkeit. Richtkräfte sind dagegen wegen der der Ausrichtung widerstrebenden Molekularbewegung temperaturabhängig und nehmen mit zunehmender Temperatur mit  $1/T$  ab. Die genannten Kräfte nehmen alle mit einer hohen Potenz der Entfernung der in Wechselwirkung befindlichen molekularen Teilchen ab.

Moleküle, von denen nur geringe Dispersionskräfte ausgehen — das sind im allgemeinen Moleküle mit kleinem Eigenvolumen ( $\alpha \sim v \equiv r^3$ )<sup>2)</sup> — können dennoch erhebliche zwischenmolekulare Kräfte aufeinander ausüben, wenn sie Träger eines elektrischen Dipols sind, der so frei an der Oberfläche des Moleküls liegt, daß ein Nachbarmolekül sich bis auf 1 Å oder Bruchteile davon annähern kann. Die zwischenmolekularen Kräfte können für diesen Fall, der zunächst wegen seiner besonderen Übersichtlichkeit Ausgangspunkt der Betrachtung sein soll, in erster Näherung allein durch die Wechselwirkung permanenter Dipole beschrieben werden. Die angegebenen Bedingungen sind weitgehend bei den Wassermolekülen, aber auch bei den Molekülen der niedrigen homologen aliphatischen Alkohole und den der niedrigen unverzweigten gesättigten Säuren erfüllt, wo in den *OH*- bzw. *COOH*-Gruppen der wirksame elektrische *OH*-Dipol an den Enden der Moleküle offen liegt. Die großen zwischenmolekularen Kräfte dieser Moleküle werden schon dadurch deutlich, daß

<sup>1)</sup> Siehe hierzu F. LONDON, Z. Physik **63** (1930) 245. H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 257. <sup>2)</sup> Siehe hierzu I. A. WASASTJERNA, Z. physik. Chem. **101** (1922) 193. K. WOLF und K. F. HERZFELD, Handb. d. Physik Bd. XX, 1928. S. 601. R. CLAUSIUS, Ges. Abhandl. **2** (1867) 135. Mech. Wärmetheorie **2** (1879) 64. O. F. MOSOTTI, Mem. Sec. Ital. **14** (1850) 49.

Stoffe mit entsprechend kleinen aber dipollosen Molekülen (etwa  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ) bei Zimmertemperatur gasförmig sind, während Wasser, die niedrigen aliphatischen homologen Alkohole und die niedrigen unverzweigten gesättigten Säuren flüssig sind. Da Richt- (und Induktions-)kräfte eindeutig vorherrschen, zeigen diese Stoffe auch in besonderem Maße die Erscheinung der Bildung von stöchiometrischen Assoziationskomplexen (Übermolekülen). Über Assoziationsfestigkeit, -form und -grad haben wir folgende Vorstellungen und Kenntnisse:

Berechnet man die Arbeit, die gegen die elektrostatische Dipolanziehung bei der Dissoziation eines Zweierkomplexes zu leisten notwendig ist, so erhält man für die  $OH-OH$ -Assoziation eine Bindungsenergie von  $10 N_L$  bis  $15 N_L$  kcal pro Bindung ( $N_L$  = LOSCHMIDTSche Zahl). Da die mittlere kinetische Energie der Wärmebewegung bei Zimmertemperatur pro Molekül nur etwa  $1 \cdot N_L$  kcal beträgt, sind die erheblichen Assoziationserscheinungen in Stoffen, deren Moleküle  $OH$ -Gruppen tragen, hinreichend begründet. Die unpolare und die polare  $OH-OH$ -Assoziation ergeben sich, wenn man die mögliche Annäherung der Dipole berücksichtigt, bei den niedrigen homologen aliphatischen Alkoholen energetisch als gleichberechtigt. Nur das Wasser nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als hier eine energetische Bevorzugung der polaren Assoziation auftritt, die dadurch begründet ist, daß die  $OH$ -Gruppen der Wassermoleküle wegen des Fehlens der Kohlenwasserstoffreste bei der polaren Assoziation die Möglichkeit haben, sich derart einander zu nähern, daß eine elektrostatische Bindungsenergie der polaren Assoziation von etwa  $20 N_L$  gegenüber  $14 N_L$  kcal der unpolaren Assoziation erwartet werden kann<sup>1)</sup>. Die experimentellen Untersuchungen bestätigen und ergänzen die bisherigen Aussagen. Die Moleküle der niedrigen homologen aliphatischen Alkohole haben nach Ausweis der auf 1 Mol Alkohol bezogenen Orientierungspolarisation in unpolaren Lösungsmitteln die Möglichkeit, sich sowohl zu unpolaren Assoziaten als auch zu polaren Kettenassoziaten mit doppeltem und mehrfachem Dipolmoment zusammenzulagern (Auftreten von Minima und Maxima in den auf ein Mol Alkohol bezogenen konzentrationsabhängigen Orientierungspolarisationskurven)<sup>2)</sup>. In hochkonzentrierten

<sup>1)</sup> Näheres über die Energieverhältnisse der  $OH-OH$ -Bindung siehe H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 257.      <sup>2)</sup> Siehe hierzu K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 58. CHR. HENNINGS, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935)

267. K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, loc. cit.



Lösungen und in reinen Alkoholen liegen hochzählige Komplexe vor<sup>1)</sup>. Die Bindungsenergien der unpolaren Doppelmoleküle wurden von uns<sup>2)</sup> aus Mischungswärmen und unabhängig davon aus der Temperaturabhängigkeit der Orientierungspolarisation zu 12 bis 16 kcal/Mol *OH*-Bindung (einschließlich der auf Dispersionskräften beruhenden Wechselwirkungsenergie) bestimmt. Die Molekulargewichtsbestimmungen der Alkohole bestätigen den Anstieg der Zähigkeit der Komplexe mit zunehmender Alkoholkonzentration<sup>3)</sup>. Was die Bildung von Doppelmolekülen bei den niedrigen homologen gesättigten Säuren anbetrifft, so muß aus der Orientierungspolarisation geschlossen werden, daß die Säuren im allgemeinen bevorzugt zur unpolaren Assoziation neigen<sup>4)</sup>. Bildung höherer Komplexe tritt bei den Säuren nicht oder nur in geringem Maße ein, das geht aus Molekulargewichtsbestimmungen<sup>3)</sup> hervor und wird durch Untersuchung der Elektronenstreuung<sup>5)</sup> nochmals bestätigt. Die Assoziationsenergie wurde von COOLIDGE und von FENTON und GARNER zu 14 kcal<sup>6)</sup> bestimmt.

In Wasser, den niedrigen homologen aliphatischen Alkoholen und den ersten Gliedern der unverzweigten gesättigten Säuren haben wir also Substanzen vor uns, die wegen ihrer großen Neigung zur Assoziationsbildung in ganz besonderem Maße dazu geeignet sind, den Einfluß der Impulsleitung bei der Impulsüberführung in einer Flüssigkeit zu beleuchten. Durch geringfügige Änderungen, die wir nach ganz bestimmten Gesichtspunkten und nach ganz bestimmter Richtung an den Molekülen unserer Flüssigkeiten vornehmen, wie z. B. Ersatz des Sauerstoffatoms in den Alkoholen durch ein Schwefelatom oder des Wasserstoffatoms der polaren *OH*-Gruppe in den obengenannten Molekülen durch einen Alkylrest, indem wir also zu der Betrachtung der Thioalkohole, der Äther, Thioäther und der

1) Siehe S. 20, Anm. 2.      2) K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237.      3) Siehe K. AUWERS, Z. physik. Chem. **12** (1893) 689; **23** (1897) 449 sowie E. STEURER und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **39** (1939) 101.

4) G. BRIEGLEB, Z. physik. Chem. (B) **10**, 205. Über die Gründe, die bei gleicher Bindungsenergie der Säure- und Alkoholdoppelmoleküle bei den Säuren zur Bevorzugung der unpolaren Doppelmoleküle führen und über Fragen der Stabilität der Säuredoppelmoleküle gegenüber den unpolaren Alkoholdoppelmolekülen siehe H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 257.      3) K. AUWERS, loc. cit. E. STEURER und K. L. WOLF, loc. cit.      5) PAULING und BROCKWAY, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **20** (1934) 336.      6) A. S. COOLIDGE, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 2166. T. M. FENTON und W. E. GARNER, J. chem. Soc. London **1930**, 694.

Ester übergehen, variieren wir die zwischenmolekularen Kräfte und damit den Ordnungszustand der Moleküle in für uns übersehbarer Weise. Aus den Änderungen der zwischenmolekularen Kräfte, dem „schrittweisen“ Zurücktretten der Richtkräfte unter gleichzeitigem Hervortreten größerer Dispersionskräfte und den damit verbundenen Änderungen der Assoziationsverhältnisse (Assoziationsgrad, -form und -festigkeit) werden wir versuchen, das Viscositätsverhalten dieser Stoffe abzuleiten. Es ist offensichtlich, daß eine Umkehrung dieses Verfahrens dahin führen wird, Moleküle hinsichtlich ihres Viscositätsverhaltens, wenn nötig unter Beachtung anderer geforderter Eigenschaften, nach „Maß“ zu bauen. Diese Möglichkeit ist bei keiner anders gearteten — und erst gar nicht bei einer formalen — Behandlung der Viscositätserscheinungen gegeben. Der Grund hierfür ist, wie schon eingangs erwähnt, der, daß bei der molekularphysikalischen Behandlung stets von den Qualitäten der Moleküle ausgegangen wird. Gegenüber allen anderen Arbeitsmethoden ist das ein nicht zu unterschätzender Vorteil der heute noch ganz in Anfängen stehenden Anwendung der molekularphysikalischen Methode.

S. KYROPOULOS, dessen besonderes Verdienst es ist, die Fragen, welche die technische Schmierung an die Molekularphysik stellt, frühzeitig und mit Erfolg bearbeitet zu haben<sup>1)</sup>, betrachtet in einer neueren Veröffentlichung<sup>2)</sup> den Einfluß der Assoziation auf die innere Reibung. Wir haben auf diese Arbeit einzugehen, weil die Frage des Einflusses der Assoziation oder allgemeiner die Frage des Einflusses des durch die Qualitäten der Moleküle bedingten Ordnungszustandes der Moleküle auf die innere Reibung von wesentlicher Bedeutung ist und weil KYROPOULOS auf Grund seiner Überlegungen, die wie die unserigen von molekularphysikalischen Vorstellungen ihren Ausgangspunkt nehmen, dennoch zu anderen und im wesentlichen entgegengesetzten Ergebnissen kommt wie wir. Da wir auf Grund unserer

<sup>1)</sup> S. KYROPOULOS, Physik. Z. **29** (1928) 942. Z. techn. Physik **10** (1929) 46. Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens **3** (1932) 287. World Petrol. Congress 1933, N. 112. „Schmierung“ im Selbstverlag der Deutsch-Amerikanischen Petroleum-Gesellschaft. Refiner and Natural Gasoline Manufacturer, Bd. XV, 1936. S. 337, 356. S. KYROPOULOS und E. J. SHOBERT, Ing.-Arch. **7** (1936) 222. Rev. sci. Instrum. **8** (1937) 151. S. KYROPOULOS, The Institution of Mechanical Engineers, General Discussions on Lubrication and Lubricants, Bd. II, Gruppe IV. London 1937. S. 346. Verh. dtsch. physik. Ges. (3) **16**, 31 (16. 2290). <sup>2)</sup> S. KYROPOULOS, J. chem. Physics **7** (1939) 1, 52.

experimentellen Untersuchungen bereits Vorstellungen über die Impulsüberführung in Flüssigkeiten entwickelt haben, die sich bis in alle Einzelheiten bei der Betrachtung von Flüssigkeitsgemischen bewährt haben, sind wir in der Lage, die beiderseitigen Standpunkte zu klären. KYROPOULOS kommt bei der Betrachtung des Einflusses der Assoziation auf die innere Reibung zu dem Ergebnis, daß die Assoziation infolge der gegenseitigen Absättigung der Moleküle bei der Assoziationsbildung (Minimum der potentiellen Energie) eine Herabsetzung der inneren Reibung zur Folge haben müsse und glaubt dieses an einigen Beispielen, mit denen wir uns später beschäftigen wollen, belegen zu können. KYROPOULOS schreibt: „Assoziation oder Schwarmbildung läuft auf eine Bildung von Molekülkomplexen mit geringerer Wechselwirkungsenergie, niedrigerer Anisotropie der Polarisierbarkeit und im Fall der Dipole auf mehr abgeschirmte polare Gruppen hinaus, jedenfalls auf eine Gruppenbildung mit höherer Symmetrie (Quadrupolbildung) und kleinerem Wirkungsbereich. Alle diese Erscheinungen liegen in Richtung der Verkleinerung der Restvalenzkräfte, d. h. in einer Verkleinerung der Viscosität.“ Und an anderer Stelle: „Je strenger die Assoziation ist, um so kleiner wird, relativ gesprochen, die Viscosität bei einer gegebenen Temperatur sein und umso kleiner der Temperaturkoeffizient der Viscosität.“

Obwohl die KYROPOULOSschen Aussagen hinsichtlich der Verkleinerung der wirksamen Restvalenzkräfte bei der Komplexbildung wenigstens für einen großen Bereich zutreffen — wir kommen hierauf noch gleich zurück — sind die Folgerungen, die daraus bezüglich der Zähigkeit gezogen werden, wegen ihrer Unvollständigkeit nicht oder nur in einigen Fällen bedingt richtig. Die gesamte in einer Flüssigkeit stattfindende Impulsüberführung geschieht, wie wir gezeigt haben, durch den Impulstransport der in Wärmebewegung befindlichen molekularen Teilchen der Flüssigkeit und durch die Impulsleitung innerhalb der fest verknüpften Assoziante. KYROPOULOS betrachtet nun lediglich die Impulsübertragung von Komplex zu Komplex, die, falls Verringerung der Restvalenzkräfte bei der Komplexbildung stattfindet, tatsächlich verkleinert wird, vernachlässigt aber die durch Assoziation zu höheren Gestalteinheiten begünstigte Impulsleitung innerhalb der Komplexe. Die aber gerade ist es, die bei starker Verknüpfung („strenger Assoziation“) der zusammengefügteten Moleküle, die im allgemeinen große Impulsüberführung in assoziierten Substanzen bedingt. Wir möchten also gegenüber KYROPOULOS be-



haupte: Die Assoziation der Moleküle zu höheren Gestalteinheiten bedingt primär, da Leitung des Impulses innerhalb der Komplexe eintritt, eine bessere Impulsüberführung und damit eine Vergrößerung der inneren Reibung. Ob sekundär durch die Assoziation infolge eventueller Absättigung um den gebildeten Komplex neue viscositätsvermindernde „Lockerstellen“ entstehen und dadurch die Impulsüberführung an mehreren Stellen in ähnlich umständlicher Weise wie im Gas geschehen muß, bleibt eine Frage, die Berücksichtigung erfordert. Jedoch ist es nicht zulässig, wie das KYROPOTLOS in seiner Arbeit tut, aus der alleinigen Prüfung dieser Frage Rückschlüsse auf die in einer Flüssigkeit stattfindende gesamte Impulsüberführung zu ziehen. Für den Fall der polaren Assoziation, wie er bei einer ganzen Gruppe von Substanzen mit „stöchiometrischer“ Assoziation, so bei den von uns untersuchten Alkoholen und in geringerem Maße bei den Mercaptanen vorzufinden ist, dürfte eine derartige Betrachtungsweise immer zu falschen Ergebnissen führen, da eine Verkleinerung der Restvalenzkräfte bei der polaren Kettenassoziation nicht gegeben ist, sondern im Gegenteil die polaren Kettenassoziate erhebliche Wechselwirkungen mit den Nachbarmolekülen ausüben können. Aber auch für den Fall der unpolaren Assoziation bleibt zu überlegen, ob die durch Assoziation neu entstandenen „Lockerstellen“ um den Komplex eine wesentliche Herabsetzung der Viscosität bedingen, denn Kräfte sind immer noch vorhanden. Vor allem bleiben auch bei der Quadrupolbildung Dispersionskräfte wirksam, und eventuell vorhandene Partialmomente können bei großer Annäherung polarisierbarer Moleküle erhebliche Kräfte auslösen. Trotz alledem bleiben grundsätzlich Fälle denkbar, in denen nach KYROPOTLOS die Möglichkeit einer Herabsetzung der inneren Reibung durch Übermolekülbildung eintreten könnte. Das wäre nämlich dann möglich, wenn die durch Assoziation entstandenen oder geschwächten „Lockerstellen“ zwischen den Assoziationskomplexen die bessere Impulsüberführung innerhalb der Assoziationskomplexe durch Erschwerung der Überführung zwischen diesen so stark überkompensieren würde, daß für die gesamte Impulsüberführung (Impulstransport + Impulsleitung) sich eine Herabsetzung ergeben würde. Ob solche Flüssigkeiten verwirklicht werden können, bleibt zu fragen; bei den von uns und von KYROPOTLOS bisher untersuchten Flüssigkeiten bzw. Flüssigkeitsgemischen liegt dieser Fall jedoch nicht vor.

Die Entscheidung der Frage, ob die Assoziation eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der Viscosität hervorruft, kann experimentell geprüft werden. Wir betrachten zunächst den Einfluß der Temperatur. Es ist bekannt, daß bei hinreichender Temperaturerhöhung eine merkliche Zahl der Moleküle eine zur Aufhebung der Assoziation nötige kinetische Energie bekommt, so daß die Assoziation durch Stoß verringert wird (entassoziierende Wirkung der Temperatur). Das kommt beispielsweise in der auf 1 Mol bezogenen konzentrationsabhängigen Orientierungspolarisation der Alkohole dadurch klar zum Ausdruck, daß die  $P'/c$ -Kurven ( $P'$  = Orientierungspolarisation,  $c$  = Molenbruch) bei höheren Temperaturen „flacher“ verlaufen, was unmittelbar die geringere sowohl unpolare als auch polare Assoziation anzeigt<sup>1</sup>). Wäre nun mit der mit steigender Temperatur zunehmenden Entassoziierung eine Viscositätserhöhung verbunden, so müßte die Viscositätsverminderung, die durch die größere Raumbeanspruchung bei höherer Temperatur eintritt, bei assoziierten Substanzen kleiner als bei den nichtassozierten Substanzen sein. Assoziierte Substanzen sollten also bei Temperaturerhöhung einen kleineren Temperaturgang der Viscosität zeigen als entsprechend nichtassozierte Substanzen. Das Gegenteil ist aber der Fall, wie die folgende Gegenüberstellung (siehe Tabelle 1) von polaren, typisch assoziierten und unpolaren nichtassozierten Substanzen zeigt.

Nun ist zwar die große Temperaturabhängigkeit, die gerade bei den assoziierten Flüssigkeiten auftritt, nicht allein durch die Entassoziierung bedingt, sondern auch durch die Temperaturabhängigkeit der bei der Verwendung von Dipolstoffen vorhandenen Richtkräfte. Daß aber die Entassoziierung an der Herabsetzung der Viscosität wesentlich beteiligt war, geht aus folgendem hervor: Die Entassoziierung der Moleküle läßt sich nicht nur durch Temperaturerhöhung erreichen, sondern auch unter Konstanthalten der Temperatur durch Mischen einer assoziierten mit einer nichtassozierten Flüssigkeit (entassoziierende Wirkung des Lösungsmittels). Je nach dem Konzentrationsverhältnis wird die assoziierte Flüssigkeit mehr oder weniger entassoziieren, so daß bei geeigneter Wahl des Konzentrationsverhältnisses ein gewünschter Assoziationszustand der assoziierten Substanz gewonnen werden kann. Als assoziierte Substanz diene uns der aus Molekülen mit polarer  $OH$ -Gruppe aufgebaute Äthylalkohol, über

<sup>1</sup>) Siehe hierzu K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 237.

Tabelle 1.

$t^{\circ} \text{C}$	Viscositätskoeffizient $\eta \cdot 10^2$							
	nicht assoziierende Substanzen			schwach assoziierende Substanzen		stark assoziierende Substanzen		
	Queck- silber	Octan	Benzol	(Chloro- form	Aceton	Äthyl- acetat	Äther	
— 100					1.5		1.72	14.8
— 80					0.97		0.97	5.75
— 60							0.65	3.01
— 40				1.05	0.68	(1.0)	0.47	1.78
— 20	1.855	(1.3)		0.87	0.51	(0.83)	0.36	1.16
— 10	1.764	(0.96)		0.77		(0.75)		
— 0	1.685	(0.82)		0.70	0.41	0.583	0.30	0.81
+ 10	1.615	0.706	0.90	0.63		0.512		1.77
+ 20	1.554	0.616	0.75	0.57	0.33	0.455	0.24	1.47
+ 30	1.499	0.542	0.64	0.52		0.407		1.20
+ 40	1.450	0.483	0.56	0.47	0.28	0.367		1.00
+ 50	1.407	0.433	0.49	0.43		0.333		0.83
+ 60	1.367	0.391	0.43	0.40	0.24	0.305		0.70
+ 70	1.231	0.355	0.39	0.37		0.279		0.59
+ 80	1.298	0.324	0.35					0.50
+ 100	1.240	0.297	0.32					0.44
+ 150	1.130	0.252						
+ 200	1.052							
+ 260	0.985							
+ 340	0.921							
								1200
								600
								330
								175
								100
								57
								33
								1.22
								1.04
								0.91
								0.79
								0.71
								0.63
								0.56
								0.46

## Existenzbereich für den flüssigen Zustand

— 39°	— 56°	+ 5°	— 63°	— 94°	— 83°	— 116°	— 97°	— 114°	+ 19°	+ 17°
+ 355°	+ 126°	+ 78°	+ 62°	+ 57°	+ 77°	+ 35°	+ 65°	+ 78°	+ 290°	+ 118°

<sup>1)</sup> Die verhältnismäßig geringe Temperaturabhängigkeit des Viscositätskoeffizienten der Essigsäure beruht auf der Tatsache, daß die unpolaren Doppelmoleküle der Essigsäure bei Temperaturerhöhung in der flüssigen Essigsäure nicht oder nur wenig entasoziiieren. Selbst bei der Verdampfung der Essigsäure bleiben die Doppelmoleküle zum größten Teil erhalten. — Die Viscositätskoeffizienten sowie die zur Berechnung der molaren Viscositätskoeffizienten erforderlichen Dichten wurden dem



dessen übermolekulare Struktur wir — wie bereits eingangs erwähnt — die hier notwendigen Kenntnisse haben. Als Mischungspartner wählen wir Cyclohexan, eine unpolare, wenig durch die *OH*-Gruppen des Alkohols polarisierbare Substanz, weil wir so die größte Gewähr dafür haben, daß die Moleküle und Übermoleküle der Alkohole, gleich welcher Art (polare oder unpolare), den Mischungspartner nur wenig beeinflussen. Wenn nun die Entassoziaton der Alkohol-übermoleküle nach KYROPOULOS viscositätserhöhend wirken würde — zweifelsohne zeigen die entassozierten Alkoholmoleküle ( $\mu = 1.7 \cdot 10^{-18}$  e.s.E.) eine größere Wechselwirkung mit dem Cyclohexan als die unpolaren Quadrupolalkoholmoleküle — so müßte gegenüber der einfachen Mischungsregel ( $\eta_{M_{12}} = c_1 \eta_{M_1} + c_2 \eta_{M_2}$ )<sup>1)</sup> eine Vergrößerung der Viscosität („innere Bremsung“) auftreten. Das Gegenteil ist aber der Fall; es tritt gegenüber der Mischungsregel eine Viscositätsverminderung („innere Schmierung“) ein. An Stelle der festen *OH*—*OH*-Bindung ( $14/N_L$  kcal innerhalb eines Komplexes) tritt nach der Entassoziaton die viel schwächere Bindung (Solvation) Alkohol/Cyclohexan (1 bis  $2/N_L$  kcal). Trotzdem also sicher durch die Entassoziaton der Übermoleküle eine Erhöhung der Wechselwirkungsenergie mit dem Mischungspartner (Cyclohexan) eingetreten ist, folgt dennoch eine Herabsetzung der Viscosität durch Entassoziaton, weil die Zahl der bei KYROPOULOS nicht für die Impulsübertragung beachteten festen *OH*—*OH*-Assoziationsbindungen verringert wird. Gerade aber dort, wo nach Ausweis der Orientierungspolarisation und der Mischungswärmen die unpolaren Doppel-moleküle (Quadrupolmoleküle) zerfallen, tritt in der Viscosität eine wesentliche Herabsetzung ein. Siehe hierzu die Fig. 1, in der die Abweichungen  $\Delta\eta_M (= \eta_{M_{12}}^{\text{ber.}} - \eta_{M_{12}}^{\text{exp.}})$  von der Mischungsregel

$$\eta_{M_{12}}^{\text{ber.}} = c_1 \eta_{M_1} + c_2 \eta_{M_2}$$

(positive  $\Delta\eta_M$  bedeuten „innere Schmierung“) in Abhängigkeit von

<sup>1)</sup>  $\eta_M$  = molarer Viscositätskoeffizient. Die Indices 1 und 2 bezeichnen die beiden Flüssigkeiten [im Beispiel: Äthylalkohol (1), Cyclohexan (2)]. Index 12 bezieht sich auf die Mischung.  $c_1$  und  $c_2$  bedeuten die Molenbrüche. Über Begründung der angegebenen Mischungsregel und quantitative Zerlegung der Abweichungen von dieser Mischungsregel in Anteile, die auf die Volumenverschiedenheiten der zur Mischung gelangenden Flüssigkeiten, auf Änderungen der Raumbeanspruchung beim Mischen und auf Wirkungen der zwischenmolekularen Kräfte zurückzuführen sind, siehe H. HARMS, H. RÖSSLER und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (E) 41 (1938) 321.

der Konzentration für die Flüssigkeitsgemische Äthanol—Cyclohexan, Äthanol—Benzol aufgezeichnet sind. Wie nun bei einer näheren Betrachtung auch feine Unterschiede in dem Viscositätsverhalten von

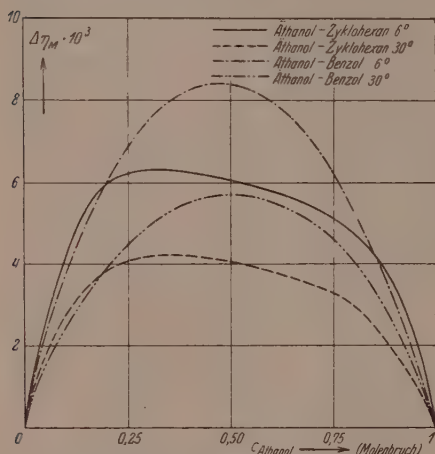


Fig. 1. Innere Schmierung von Äthanol in Cyclohexan und Benzol.

Flüssigkeitsgemischen (z. B. die Überschneidungen der Kurven in Fig. 1) sich aus der Kenntnis der Assoziationsverhältnisse ergeben, haben wir in einer früheren Arbeit gezeigt, auf die wir auch wegen umfangreichen Materials verweisen müssen<sup>1)</sup>.

Abschließend sei, ohne an dieser Stelle auf die von KYROPOULOS angeführten Beispiele im einzelnen einzugehen, festgestellt, daß primär die durch Assoziation stattfindende feste Verknüpfung von Einzelmolekülen die Viscosität wesentlich

erhöht und die sekundär durch Absättigung der Assoziate stattfindende Herabsetzung der Viscosität demgegenüber meist von geringerer Bedeutung ist.

### III.

Im folgenden sei an Hand eines hierfür zusammengestellten und übersichtlichen Materials der Einfluß der zwischenmolekularen Kräfte und der Assoziation auf die Viscosität reiner einheitlicher Flüssigkeiten aufgezeigt. Untersuchen wir zunächst das Viscositätsverhalten einiger Flüssigkeiten in Abhängigkeit von den Richtkräften, indem wir Molekulargewicht, Temperatur und Dispersionskräfte, also die anderen viscositätsbestimmenden Größen, die den zu untersuchenden Zusam-

<sup>1)</sup> H. HARMS, H. RÖSSLER und K. L. WOLF, loc. cit. — Aus der Druckabhängigkeit der Viscosität — die Viscositäten von Flüssigkeiten nehmen mit dem Drucke erheblich zu (siehe P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. 11 (1925) 603; 62 (1927) 187) — lassen sich ebenfalls gewisse Rückschlüsse auf den Einfluß der Assoziation auf die Viscosität ziehen (hierzu siehe auch Y. SUGE, General Discussions on Lubrication and Lubricants, Bd. II, London 1937, S. 414 und Y. SUGE, Sci. Pap., Oktober 1937).

Tabelle 2.

Substanz	Molekular- gewicht	$\eta^{20^\circ} \cdot 10^2$	$\eta_M^{20^\circ} \cdot 10^2$	Substanz	Molekular- gewicht	$\eta^{20^\circ} \cdot 10^2$	$\eta_M^{20^\circ} \cdot 10^2$
<i>n</i> -Pentan . .	72·10	0·2395	1·165	<i>n</i> -Butylalkohol .	74·08	2·948	13·31
<i>n</i> -Hexan . .	86·11	0·3258	1·653	<i>n</i> -Amylalkohol .	88·09		
<i>n</i> -Heptan . .	100·13	0·4163	2·194	<i>n</i> -Hexylalkohol .	102·11	5·3	26·5
<i>n</i> -Octan . .	114·14	0·5419	2·957	<i>n</i> -Heptylalkohol .	116·13	7·1	37
<i>n</i> -Nonan . .	128·16	0·711	4·004	<i>n</i> -Octylalkohol .	130·14	9·0	49
<i>n</i> -Decan . .	142·17	0·92	5·33	<i>n</i> -Nonylalkohol .	144·16		
Methanol . .	32·03	0·5957	2·046	Ameisensäure . .	46·02	1·7844	5·985
Glykol . .	62·05	19·9	76·7	Oxalsäure . . .	90	Fest	Fest
Glycerin . .	92·06	1456	6086	Malonsäure . . .	104	Fest	Fest
Erythrit . .	122·1	Fest	Fest				

menhang irgendwie störend beeinflussen könnten, festhalten. Tabelle 2 gibt eine Gegenüberstellung von Stoffen, die für einen derartigen Vergleich geeignet sind. Wir betrachten die molaren Viscositäten von Kohlenwasserstoffen (Paraffinen) und die molaren Viscositäten der gleich großen aber ein C-Atom weniger enthaltenden Alkohole. Während so Molekulargewicht und Dispersionskräfte kaum geändert sind — die Dispersionskräfte, die von einer OH-Gruppe ausgehen, entsprechen nach dem Hydridverschiebungssatz den Dispersionskräften, die von einer CH<sub>2</sub>-Gruppe ausgehen —, treten durch die Einführung einer freiliegenden OH-Gruppe wesentliche Richtkräfte auf, die, da bei der Assoziationsbildung von OH—OH-Gruppen Energien von etwa 14 kcal/pro Mol Bindung frei werden, sehr günstige Bedingungen für die Ausbildung stöchiometrischer Assoziationen schaffen. Obwohl nun in den unverdünnten Alkoholen die unpolaren Übermoleküle (Assoziationskomplexe) nach Ausweis der Orientierungspolarisation bevorzugt sind, ist, wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, mit der Einführung einer OH-Gruppe (Übergang von den Paraffinen zu den Alkoholen) nicht eine nach KYROPOULOS zu erwartende Herabsetzung, sondern eine etwa zehnfache Erhöhung des molaren Viscositätskoeffizienten bedingt (Impulsleitung!). Befinden sich an einem Molekül mehrere OH-Gruppen, wie beim Glykol, Glycerin und Erythrit, so findet durch die starke Verkettung aller OH-Gruppen (die Zahl der OH-Gruppen, d. h. die Zahl der festen „Restvalenzbindungen“ im Kubikzentimeter nimmt erheblich zu) eine Erhöhung der Viscosität um Größenordnungen statt. Ein weiteres Bei-

spiel, das besonders gut geeignet ist, den Einfluß der Assoziation auf die Viskosität erkennen zu lassen, gibt die Viskosität der unverdünnten Ameisensäure, die in der Tabelle 2 deshalb mit aufgenommen wurde. Die Verdampfungswärme der Ameisensäure beträgt 5 kcal pro Mol, während die in der unverdünnten Ameisensäure vorhandenen und experimentell nachgewiesenen unpolaren Doppelmoleküle Bindungsenergien von 14 kcal haben. Das bedeutet, daß die niedrige Verdampfungswärme in der Verdampfung von Ameisensäuredoppelmolekülen ihre Erklärung findet, daß die Absättigung der Doppelmoleküle recht weit gegangen ist. Nach KYROPOULOS sollte also ein kleiner Wert des Viskositätskoeffizienten der Essigsäure erwartet werden. Der Viskositätskoeffizient der unverdünnten Säure ist jedoch noch höher als der Viskositätskoeffizient von Methanol bzw. von Äthanol, dem Alkohol mit etwa gleichem Molekulargewicht, was nach unseren Vorstellungen wegen der guten Impulsleitung der „streng assoziierten“ Essigsäuremoleküle erwartet werden muß. In derselben Richtung der Vergrößerung der Viskosität mit Zunahme der Assoziation liegt die Tatsache, daß bereits die zweibasischen Säuren (Oxalsäure, Malonsäure) bei Zimmertemperatur fest sind.

Tabelle 3 soll den Einfluß des Molekulargewichtes und der sterischen Abschirmung auf die Größe des molaren Viskositätskoeffizienten zeigen. Während bei den Kohlenwasserstoffen, bei denen wegen des Fehlens der Richtkräfte keine stöchiometrischen Assoziationserscheinungen auftreten, der Viskositätskoeffizient ganz regelmäßig mit dem Molekulargewicht ansteigt, beobachtet man in der Reihe der Alkohole (unter Einschluß des Wassers), deutlicher noch in der Reihe der Säuren in den ersten Gliedern zunächst eine Abnahme des Viskositätskoeffizienten mit zunehmendem Molekulargewicht, der einen kleinsten Wert erreicht und dann in regelmäßiger Weise mit dem Molekulargewicht ansteigt. Die oft ausgesprochene und viel benutzte Regel, daß in homologen Reihen eine Proportionalität zwischen Molekulargewicht und Viskosität bestehe, ist für die niedrigen Glieder einer homologen Reihe nur bedingt richtig. Ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Viskositätskoeffizienten einer Flüssigkeit und dem Molekulargewicht der die Flüssigkeiten aufbauenden Moleküle besteht in einfacher Form nicht. Damit eine einfache Beziehung zwischen Viskositätskoeffizienten und Molekulargewicht besteht, muß das „Ähnlichkeitsprinzip“ sowohl hinsichtlich der Gestalt, als auch hinsichtlich der Kräfteverhältnisse



Tabelle 3.

Substanz	Molekular- gewicht	$\eta^{20^\circ} \cdot 10^2 \cdot r_M^{20^\circ} \cdot 10^2$	Substanz	Molekular- gewicht	$\eta^{20^\circ} \cdot 10^2 \cdot r_M^{20^\circ} \cdot 10^2$	Substanz	Molekular- gewicht	$\eta^{20^\circ} \cdot 10^2 \cdot r_M^{20^\circ} \cdot 10^2$
			Wasser . . . . .	18'02	1'010	2'649		
			Methylalkohol . .	32'03	0'596	2'046		
			Äthylalkohol . .	46'05	1'194	4'631	Ameisensäure . .	46'02
			n-Propylalkohol .	60'06	2'256	9'504	Essigsäure . . . .	60'03
			n-Butylalkohol . .	74'08	2'948	13'31	Propionsäure . .	74'05
n-Pentan . .	72'10	0'2395	n-Amylalkohol . .	88'09			Buttersäure . . .	88'06
n-Hexan . .	86'11	0'3258	n-Hexylalkohol . .	102'11	5'3	26'5	Valeriansäure . .	102'08
n-Heptan . .	100'13	0'4163	n-Heptylalkohol .	116'13	7'1	37	Capronsäure . . .	116'09
n-Octan . .	114'14	0'5419	n-Octylalkohol . .	130'14	9'0	49	Heptylsäure . . .	130'11
n-Nonan . .	128'16	0'711	n-Nonylalkohol . .	144'16			Octylsäure . . . .	144'13
n-Decan . . .	142'17	0'92						

erfüllt sein, nur für diesen Fall wird nämlich ein regelmäßiger Anstieg des Viscositätskoeffizienten mit ansteigendem Molekulargewicht zu erwarten sein, da einerseits die Größe des Impulses ( $mu$ ,  $m$  = Masse,  $u$  = Geschwindigkeit) mit zunehmender Masse ansteigt, andererseits mit steigendem Molekulargewicht die Zahl der gut impulsleitenden Hauptvalenzen im Kubikzentimeter in regelmäßiger Weise zunimmt, was zugleich mit einer Abnahme der Lockerstellen verbunden ist. Diese Bedingungen sind beim Fortschreiten innerhalb einer homologen Reihe im allgemeinen erfüllt, aber gerade bei den niedrigen Gliedern einer homologen Reihe können dann Abweichungen von dem „Ähnlichkeitsprinzip“ auftreten, wenn die Moleküle der homologen Reihe nicht aus weitgehend einheitlichen Molekülgruppen aufgebaut sind. So besteht — um an einem Beispiel auszuführen — in den homologen Reihen der gesättigten Kohlenwasserstoffe für Abweichungen von der genannten Regel kein Grund, wohl aber in der homologen Reihe der Alkohole und Säuren, weil hier das Einzelmolekül aus zwei artverschiedenen Gruppen,  $OH$ - bzw.  $COOH$ -

Tabelle 4.

Substanz	Molekular- gewicht	$\eta^{20^\circ} \cdot 10^2$	$\eta_M^{20^\circ} \cdot 10^2$	Substanz	Molekular- gewicht	$\eta^{20^\circ} \cdot 10^2$	$\eta_M^{20^\circ} \cdot 10^2$
Ameisensäure . . .	46	1'784	5'985	Ameisensaures Methyl.	60	0'355	1'403
Essigsäure . . . . .	60	1'222	4'708	Essigsaures Methyl . .	74	0'391	1'682
Propionsäure . . . .	74	1'102	4'639	Propionsaures Methyl.	88	0'470	2'153
Buttersäure . . . . .	88	1'540	6'952	Buttersaures Methyl. .	102	0'588	2'849
Valeriansäure . . . .	102	2'236	10'67	Valeriansaures Methyl.	116	0'727	3'688
Capronsäure . . . . .	116	3'201	16'01	Capronsaures Methyl .	130		
Heptylsäure . . . . .	130	4'356	22'73	Heptylsaures Methyl .	144		
Octylsäure . . . . .	144	5'749	31'13	Octylsaures Methyl . .	158		
Nonylsäure . . . . .	158	8'319	46'50				

und  $CH_3$ -,  $C_2H_5$ - usw. Gruppen aufgebaut ist. Die Artverschiedenheit der Gruppen innerhalb der Moleküle bedingt bei Verkleinerung der einen Gruppe ein stärkeres Hervortreten der Eigenschaften der anderen Gruppe, die, wenn sie eine so polare Gruppe wie die  $OH$ - bzw.  $COOH$ -Gruppe ist, zu besonderen (aus der Reihe der homologen Glieder herausfallenden) übermolekularen Ordnungszuständen innerhalb dieser Flüssigkeiten Anlaß geben. So erklärt sich der Befund der Abhängigkeit der Viscosität von dem Molekulargewicht bei den niedrigen Gliedern der Alkohole und Säuren, insbesondere die zuerst auftretende Abnahme der Viscosität mit zunehmendem Molekulargewicht, bis in alle Einzelheiten durch die Assoziation der Alkohole und Säuren in den homologen Reihen. Während die niedrigen Glieder dieser homologen Reihen nachweislich bevorzugt zur stöchiometrischen Assoziation neigen, machen sich mit zunehmender Größe der Kohlenwasserstoffreste diese immer mehr hindernd für die Ausbildung wohldefinierter Übermoleküle bemerkbar.

Tabelle 4 und 5 zeigen die Änderungen der Viscosität, die auftreten, wenn man das Wasserstoffatom der  $COOH$ - bzw. der  $OH$ -Gruppen in den Säure- bzw. Alkoholmolekülen durch einen Alkylrest ( $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$  usw.) ersetzt. Obwohl das in Zahlen ausdrückbare Dipolmoment sich dabei verhältnismäßig wenig ändert

$$(\mu_{\text{Säure}} = 1'7 \cdot 10^{-18}, \mu_{\text{Ester}} = 1'8 \cdot 10^{-18}, \mu_{\text{Alkohol}} = 1'7 \cdot 10^{-18}, \\ \mu_{\text{Äther}} = 1'1 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.E.})$$

errechnen sich für die auf elektrostatischer Wechselwirkung beruhenden Bindungsenergien der Ester- bzw. Ätherassoziate Werte

Tabelle 4.

Substanz	Mole- kular- gewicht	$\eta^{20^\circ} \cdot 10^2$	$\eta_M^{20^\circ} \cdot 10^2$	Substanz	Mole- kular- gewicht	$\eta^{20^\circ} \cdot 10^2$	$\eta_M^{20^\circ} \cdot 10^2$
Ameisensaures Äthyl	74	0'411	1'774	Ameisensaures Propyl	88	0'574	2'654
Essigsäures Äthyl . .	88	0'460	2'124	Essigsäures Propyl . .	102	0'608	2'959
Propionsäures Äthyl	102	0'548	2'661	Propionsäures Propyl	116	0'686	3'49
Buttersäures Äthyl .	116	0'681	3'47	Buttersäures Propyl .	130	0'874	4'49
Valeriansäures Äthyl	130	0'857	4'54	Valeriansäures Propyl	144	1'073	5'90
Capronsäures Äthyl .	144			Capronsäures Propyl .	158		
Heptylsäures Äthyl .	158	1'25	7'08				

Tabelle 5.

Substanz	Mole- kular- gewicht	$\eta^{20^\circ} \cdot 10^2$	$\eta_M^{20^\circ} \cdot 10^2$	Substanz	Mole- kular- gewicht	$\eta^{20^\circ} \cdot 10^2$	$\eta_M^{20^\circ} \cdot 10^2$
Wasser . . . . .	18'02	1'01	2'649				
Methanol . . . . .	32'03	0'596	2'046				
Äthanol . . . . .	46'05	1'194	4'631	Dimethyläther . . .	46'05	gasförmig	
n-Propanol . . . .	60'06	2'256	9'504	Methyläthyläther . .	60'06	gasförmig	
n-Butanol . . . . .	74'08	2'948	13'31	Diäthyläther . . . .	74'08	0'242	1'136
n-Amylalkohol . .	88'08			Methylpropyläther .	74'08	0'256	1'197
n-Hexanol . . . .	102'11	5'3	26'5	Äthylpropyläther .	88'08	0'323	1'59
n-Heptanol . . . .	116'13	7'1	37	Dipropyläther . . .	102'11	0'433	2'23
n-Octanol . . . . .	130'14	9'0	49	Di-n-butyläther . . .	130'14	0'69	3'82

von nur 1 kcal/pro Mol und weniger<sup>1)</sup>, während Dispersionskräfte mit zunehmender Größe des Alkylrestes mehr und mehr in den Vordergrund treten. Stöchiometrische Assoziation, d. h. das Auftreten wohldefinierter Übermoleküle, ist auf Grund der geringen Richtkräfte bei Zimmertemperatur nicht zu erwarten und wird auch, wie Messungen der Molekulargewichte und andere Messungen zeigen, nicht beobachtet. Wir haben also in beiden Fällen sowohl bei dem Übergang zu den Estern als auch zu den Äthern eine erhebliche Abnahme der Viskosität zu erwarten. Weiter sollten, wenn tatsächlich starke stöchiometrische Assoziationen (Bildung von Übermolekülen) Ursache für Abweichungen von der Regel sind, daß in homologen Reihen

<sup>1)</sup> H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 257.

die Viscosität mit zunehmendem Molekulargewicht ansteigt, bei Veresterung und Verätherung der Säuren bzw. Alkohole die bei den Säuren und Alkoholen gefundenen Abweichungen von dieser Regel verschwinden. Beides ist, wie aus den Tabellen 4 und 5 hervorgeht, der Fall. Der Viscositätskoeffizient nimmt beim Übergang von den Säuren und Alkoholen zu den Estern und Äthern erheblich ab. Unregelmäßigkeiten zwischen Molekulargewicht und Viscositätskoeffizienten sind bei den Äthern und Estern nicht mehr festzustellen.

Der Ersatz des Sauerstoffatoms der *OH*-Gruppe in den niedrigen homologen aliphatischen Alkoholen durch ein Schwefelatom bringt bei etwa gleichbleibender Gestalt und Größe der Moleküle Änderungen in den von den Molekülen ausgehenden Kräften mit sich, die einer rechnerischen Behandlung zugänglich sind. Dadurch wird dieser Fall vor anderen besonders für eine nähere Betrachtung des Zusammenhanges zwischen Viscosität und zwischenmolekularen Kräften wichtig. Bereits aus der Tatsache, daß Fluorwasserstoff anders als Chlorwasserstoff ausgeprägtes Assoziationsbestreben zeigt<sup>1)</sup>, können wichtige Folgerungen in bezug auf das Viscositätsverhalten der Alkohole und Mercaptane gezogen werden. Während nämlich die Größenverhältnisse der *HF*-Moleküle und der *OH*-Gruppen sich weitgehend entsprechen, können die *HCl*-Moleküle mit der *SH*-Gruppe in Parallele gesetzt werden. Wie eine Durchrechnung der von der *OH*-Gruppe bzw. von dem *HF*-Molekül und der *SH*-Gruppe bzw. dem *HCl*-Molekül ausgehenden Wechselwirkungen zeigt<sup>2)</sup>, betragen die auf elektrostatischer Grundlage beruhenden Bindungsenergien bei der *SH—SH*- (bzw. *HCl—HCl*-)Assoziation nur noch etwa den zehnten Teil der bei der *OH—OH*- (bzw. *HF—HF*-)Assoziation auf Richtkräften beruhenden Bindungsenergien. Neuere Messungen der Orientierungspolarisation von Mercaptanen in verschiedenen Lösungsmitteln, die zur experimentellen Prüfung durchgeführt wurden, zeigen, daß die Mercaptane im Vergleich zu den Alkoholen tatsächlich sehr viel weniger assoziiert sind<sup>3)</sup>. Mit starker Abnahme der Assoziation ist nach unseren Vorstellungen wegen des Auftretens neuer „Lockerstellen“

<sup>1)</sup> Siehe J. SIMONS und J. H. HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 2183. P. GÜNTHER, K. HOLM und H. STRUNK, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 229.

<sup>2)</sup> Siehe H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 257. <sup>3)</sup> Über Assoziationsgrad, -form und -festigkeit der Mercaptanassoziate wird bei Abschluß der Messungen im Zusammenhang später berichtet werden.



eine Verkleinerung der Viscosität verbunden. Der Ersatz des Sauerstoffatoms in der *OH*-Gruppe durch ein Schwefelatom sollte also, auch bei Beachtung der etwas größeren Masse des Schwefelatoms und der rechnerisch und experimentell erfaßbaren Änderungen der Dispersionskräfte, eine Herabsetzung der Viscosität zur Folge haben. Daß dieses zutrifft, zeigt Tabelle 6, in welcher die molaren Viscositäten der Alkohole und Thioalkohole einander gegenübergestellt sind. Wird weiter, entsprechend dem Vorgehen bei den Alkoholen, in den Mercaptanen das Wasserstoffatom der *SH*-Gruppe durch einen Alkylrest ersetzt (Übergang zu den Thioäthern [Sulfiden]), so ist — anders wie bei den Alkoholen — eine wesentliche Herabsetzung der Viscosität nicht mehr zu erwarten, weil von den *SH*-Gruppen der Mercaptanmoleküle bereits geringe Richtkräfte ausgingen. Dementsprechend treten, wie aus Tabelle 6 ersichtlich ist, beim Übergang von den Mercaptanen zu den Thioäthern nur noch ganz unbedeutende Unterschiede in den molaren Viscositätskoeffizienten auf (vgl. Äthylmercaptan mit Methylsulfid, Butylmercaptan mit Äthylsulfid).

Tabelle 7 gibt zahlenmäßig die Viscositäten einiger Ketone wieder. Obwohl die Ketone ein Dipolmoment haben, das größer ist als das der Alkohole ( $\mu_{\text{Alkohol}} = 1.7 \cdot 10^{-18}$ ,  $\mu_{\text{Keton}} = 2.7 \cdot 10^{-18}$  e.s.E.), sind die elektrostatischen Wechselwirkungen, die von den Ketonmolekülen ausgehen, da der *CO*-Dipol tiefer im Molekül liegt, infolge der starken Abhängigkeit der Richtkräfte von der Entfernung nur gering. Dispersionskräfte treten deshalb hier in den Vordergrund. Wir haben somit in den Ketonen Substanzen vor uns mit relativ gleichmäßiger Verkettung aller Moleküle innerhalb der Flüssigkeit. Stöchiometrische Assoziation ist nicht vorhanden; beachtliche Impulsleitung tritt nicht auf, so daß der Viscositätskoeffizient verhältnismäßig klein ist. Dasselbe wie für die Ketone gilt für die in Tabelle 7 genannten Benzolderivate. In der rechten Hälfte der Tabelle 7 ist Cyclohexan mit Cyclohexanol und Cyclohexanon verglichen. Auch hier sehen wir wieder, daß der freiliegende, stöchiometrische Assoziation verursachende *OH*-Dipol eine wesentlich größere Erhöhung des Viscositätskoeffizienten bedingt als der tief eingebaute *CO*-Dipol in dem Cyclohexanon. In sehr schöner Weise wird der Einfluß der sterischen Abschirmung durch den Vergleich der *o*-, *m*- und *p*-Methylcyclohexanole und der *o*-, *m*-, *p*-Methylcyclohexanone erkenntlich. Die in *o*-Stellung stehende *CH*<sub>3</sub>-Gruppe des Methylcyclohexanols hat eine wesent-

Tabelle 6.

Substanz	Molekular- gewicht	$\eta_{sp}^{20^\circ} \cdot 10^2$ $\eta_M$	Substanz	Molekular- gewicht	$\eta_{sp}^{20^\circ} \cdot 10^2$ $\eta_M$	Substanz	Molekular- gewicht	$\eta_{sp}^{20^\circ} \cdot 10^2$ $\eta_M$	Substanz	Molekular- gewicht	$\eta_{sp}^{20^\circ} \cdot 10^2$ $\eta_M$
Methylalkohol	32.03	0.596	Methylmercaptan . .	48.09	gasförmig						
Äthylalkohol .	46.05	1.194	Äthylmercaptan . .	62.11	0.300	1.26			Methylsulfid	62.11	0.3011
Propylalkohol	60.06	2.256	n-Propylmercaptan	76.12	0.404	1.81			Äthylsulfid .	90.14	0.4498
Butylalkohol .	74.08	2.948	n-Butylmercaptan .	90.14	0.499	2.37					
Amylalkohol .	88.09		n-Amylmercaptan .	104.15	0.646	3.21			Propylsulfid		
Hexylalkohol .	102.11	5.3	n-Hexylmercaptan .	118.17	0.822	4.26					
Heptylalkohol .	116.13	7.1	n-Heptylmercaptan	132.19	1.056	5.68					
Octylalkohol .	130.14	9.0	n-Octylmercaptan .	146.20	1.355	7.54					
Nonylalkohol .	144.16		n-Nonylmercaptan .	160.22	1.681	9.64					

Tabelle 7.

Substanz	Molekular- gewicht	$\eta_{sp}^{20^\circ} \cdot 10^2$ $\eta_M$	Substanz	Molekular- gewicht	$\eta_{sp}^{20^\circ} \cdot 10^2$ $\eta_M$
Aceton . . . . .	58.05	0.3311	Cyclohexan . . . . .	84.16	0.96
Methyläthylketon . . . . .	72.06	0.4284	Cyclohexanol . . . . .	100.16	20.36
Diäthylketon . . . . .	86.08	0.4705	o-methylcyclohexanol . . . . .	114.19	6.977
Methylpropylketon . . . . .	86.08	0.5056	m-methylcyclohexanol . . . . .	114.19	9.676
			p-methylcyclohexanol . . . . .	114.19	14.36
Benzol . . . . .	78.05	0.6519	Cyclohexan . . . . .	84.16	0.96
Fluorbenzol . . . . .	96.04	0.5841	Cyclohexanon . . . . .	98.14	1.549
Chlorbenzol . . . . .	112.50	0.8039	o-methylcyclohexanon . . . . .	112.17	1.217
Brombenzol . . . . .	156.96	1.117	m-methylcyclohexanon . . . . .	112.17	1.226
Jodbenzol . . . . .	208.96	1.695	p-methylcyclohexanon . . . . .	112.17	1.234
					6.165

liche Herabsetzung der Viscosität des Cyclohexanols zur Folge. Mit zunehmender Entfernung der  $CH_3$ -Gruppe von der  $OH$ -Gruppe (*m*-, *p*-Stellung) tritt der viscositätsvermindernde Einfluß mehr und mehr zurück, so daß in *p*-Stellung die Viscosität nur noch 20% kleiner ist als diejenigen des Cyclohexanols. Bei den Cyclohexanonen tritt die abschirmende Wirkung der  $CH_3$ -Gruppen nicht so in Erscheinung, weil die von den Cyclohexanonen ausgehenden elektrostatischen Richtkräfte von vornherein nur gering sind. Bei der Einführung einer Methylgruppe in *o*-Stellung findet nur noch eine Abnahme des molaren Viscositätskoeffizienten von 0.07 auf 0.06 statt, gegenüber einer Abnahme von 0.97 auf 0.35 beim Übergang von Cyclohexanol zum *o*-Methylcyclohexanol. Tabelle 8 soll Anhaltspunkte geben für Änderungen des Viscositätskoeffizienten bei verhältnismäßig geringfügigen Änderungen der Gestalt der Moleküle bei festgehaltenen zwischenmolekularen Kräften. Untersucht wurden die Kohlenwasserstoffe (Paraffine), die Alkohole und Mercaptane. Bei den Kohlenwasserstoffen und den Mercaptanen scheint Verzweigung mit einer Herabsetzung der Zähigkeit verbunden zu sein (vgl. *n*-Pentan mit *i*-Pentan, *n*-Hexan mit *i*-Hexan, *n*-Heptan mit *i*-Heptan, Tabelle 8)<sup>1)</sup>. Alkohole und Säuren zeigen hinsichtlich des Einflusses der Verzweigung ein sehr viel komplizierteres Verhalten, das wir

Tabelle 8.

Substanz	Molekular- gewicht	$\eta_M^{20^\circ}$	Substanz	Molekular- gewicht	$\eta_M^{20^\circ}$
<i>n</i> -Pentan . . . . .	72.10	0.01165	<i>n</i> -Propylalkohol . .	60.06	0.095
<i>i</i> -Pentan . . . . .	72.10	0.01140	<i>i</i> -Propylalkohol . .	60.06	0.101
<i>n</i> -Hexan . . . . .	86.11	0.01653	<i>n</i> -Butylalkohol . . .	74.08	0.133
<i>i</i> -Hexan . . . . .	86.11	0.01554	<i>i</i> -Butylalkohol . . .	74.08	0.181
<i>n</i> -Heptan . . . . .	100.13	0.02194	<i>t</i> -Butylalkohol . . .	74.08	fest
<i>i</i> -Heptan . . . . .	100.13	0.02030			$\eta_M^{30^\circ}$
Propylmercaptan . . .	76.12	0.0181	<i>n</i> -Butylalkohol . . .	74.08	0.103
<i>i</i> -Propylmercaptan . .	76.12	0.0171	<i>i</i> -Butylalkohol . . .	74.08	0.130
Amylmercaptan . . . .	104.15	0.0321	<i>t</i> -Butylalkohol . . .	74.08	0.155
<i>i</i> -Amylmercaptan . . .	104.15	0.0271			
Hexylmercaptan . . . .	118.17	0.0426			
<i>i</i> -Hexylmercaptan . . .	118.17	0.0363			

<sup>1)</sup> Weiteres Material zur Frage des Einflusses der Verzweigung bei Kohlenwasserstoffen siehe H. ZORN, Angew. Chem. 50 (1937) 791.

mit dem Ordnungszustand der Moleküle in diesen Flüssigkeiten in Verbindung zu bringen haben. So hat sich z. B. erwiesen, daß *i*-Propylalkohol, *i*-Butylalkohol und *t*-Butylalkohol bei Zimmertemperatur stärker assoziiert sind als *n*-Propylalkohol bzw. *n*-Butylalkohol<sup>1)</sup>, was in den Viscositätskoeffizienten durch Erhöhung zum Ausdruck kommt. Diese Fragen sind jedoch, insbesondere bei den Säuren, noch nicht hinreichend zu beantworten, da laufende systematische Untersuchungen über den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Verzweigung, allgemeiner in Abhängigkeit von der Gestalt noch nicht abgeschlossen sind.

Auf einige Einzelheiten der Arbeit von KYROPOULOS sei noch eingegangen. KYROPOULOS vergleicht bei korrespondierenden Temperaturen den Viscositätskoeffizienten von Tetrachlorkohlenstoff bzw. Cyclohexan mit dem von Chloroform bzw. Benzol. Die kleinere Viscosität des Chloroforms (Dipolmoment des Chloroforms  $\mu = 1.15 \cdot 10^{-18}$  e.s.E.) gegenüber der Viscosität des elektrisch symmetrischen (dipollosen) Tetrachlorkohlenstoffs glaubt KYROPOULOS auf die bessere Assoziationsfähigkeit des Chloroforms (Absättigung durch Dipolassoziatio) zurückführen zu können. In ähnlicher Weise soll die im Vergleich zu Cyclohexan kleine Viscosität des Benzols durch bessere „Schwarmbildung“ des Benzols und der damit verbundenen Absättigung der Schwärme bedingt sein. Daß derartige Schlüsse ohne Beachtung der Impulsleitung nicht gezogen werden dürfen, wurde bereits hinreichend ausgeführt. Daß sie auch für diese von KYROPOULOS angeführten Beispiele nicht richtig sind, soll im folgenden gezeigt werden. Betrachten wir zunächst den Ersatz eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom in Chloroform und die dabei auftretenden Änderungen, die hinsichtlich der Viscosität zu erwarten sind. Für eine Abnahme der Viscosität spricht beim Übergang vom Chloroform zum Tetrachlorkohlenstoff nur das Verschwinden des permanenten Dipolmoments, das den Fortfall der von den permanenten Dipolen ausgehenden Richtkräfte zur Folge hat. Diese auf Richtkräfte beruhenden Wechselwirkungsenergien sind aber für die  $CHCl_3$ — $CHCl_3$ -Dipolassoziatio wegen der tief im Innern der Moleküle liegenden Dipole so gering, daß sie die Eigenschaften des Chloroforms kaum oder nur ganz unwesentlich beeinflussen können. Bestimmend für das Verhalten des Chloroforms und des Tetrachlorkohlenstoffes sind vielmehr fast allein die  $C$ — $Cl$ -Partialdipole und die Dispersionskräfte, die von den Chloratomen ausgehen. Die untergeordnete Bedeutung der Richtkräfte im Chloroform und der Einfluß der vermehrten Dispersionskräfte im Tetrachlorkohlenstoff kommen auch sehr deutlich in den Siedepunkten dieser Stoffe zum Ausdruck. Obwohl Chloroform ein Dipolmoment hat, nach KYROPOULOS außerdem zur Dipolassoziatio neigt, hat Chloroform einen niedrigeren Siedepunkt als Tetrachlorkohlenstoff (Siedepunkt  $CCl_4 = 76.75^\circ C$ , Siedepunkt  $CHCl_3 = 61.2^\circ C$ ). Die Zunahme des Molekulargewichtes einerseits und die Zunahme der Dispersionskräfte andererseits lassen nach alledem von vornherein eine höhere Viscosität des Tetrachlorkohlenstoffes gegenüber der des Chloroforms erwarten.

<sup>1)</sup> Einzelheiten siehe Dissertation H. BEHRENS, Halle 1938.



Die Moleküle des Benzols und des Cyclohexans haben kein permanentes Dipolmoment. Das Molekulargewicht des Cyclohexans ist etwas größer. Erhebliche Unterschiede bestehen nur in der Gestalt der Moleküle und der von ihnen ausgehenden Kräfte. Während das Benzolmolekül eine ebene regelmäßige Anordnung seiner Kohlenstoffatome aufweist, zeigt das Cyclohexanmolekül eine räumliche Anordnung seiner Kohlenstoffatome, die uns in der Wannen- und Sesselform bekannt ist. Infolge der ebenen Anordnung der Kohlenstoffatome im Benzolmolekül bestehen für Benzol weit bessere Packungsmöglichkeiten als für Cyclohexan, was in eindeutiger Weise aus der Größe der Molvolumina [ $V_M$  Benzol ( $6^\circ$ ) =  $87.341 \text{ cm}^3$ ;  $V_M$  Cyclohexan ( $6^\circ$ ) =  $106.251 \text{ cm}^3$ ] hervorgeht. Die Gleichheit der Siedepunkte (Siedepunkt: Benzol =  $80.1^\circ \text{ C}$ ; Siedepunkt: Cyclohexan =  $80.9^\circ \text{ C}$ ) und die verhältnismäßig nicht viel größere Verdampfungswärme des Benzols (Verdampfungswärme: Benzol =  $8.00 \text{ kcal/Mol}$ , Verdampfungswärme: Cyclohexan =  $7.81 \text{ kcal/Mol}$ ) zeigen jedoch an, daß die zwischenmolekularen Kräfte, die von den Benzolmolekülen ausgehen, geringer sind als beim Cyclohexan. Messungen der Dampfdrucke von ungesättigten Benzol- und Cyclohexandämpfen bestätigen dies, indem die Abweichungen vom idealen Gasgesetz bereits bei niedrigeren Drucken beim Cyclohexan auftreten (die Grenzdrucke sind  $90 \text{ mm}$  bzw.  $110 \text{ mm}$ )<sup>1</sup>). Aus Messungen des Depolarisationsgrades und des KERR-Effektes ist weiter bekannt, daß das Benzolmolekül anisotrop polarisierbar ist und die geringste Polarisierbarkeit und damit die geringsten Dispersionskräfte senkrecht zur Benzolebene ( $10^{25} \cdot \alpha_1 = 123.1$ ;  $10^{25} \cdot \alpha_2 = 63.5$ ;  $10^{25} \cdot \alpha_3 = 123.1$ ) bestehen. Andererseits muß aus dem kleinen Molvolumen des Benzols geschlossen werden, daß die Benzolmoleküle vorzugsweise parallel, etwa wie im Graphit, gepackt sind. Diese Anordnung der Moleküle bedingt nun wegen der eben angeführten geringen Dispersionskräfte senkrecht zur Benzolringebene eine große lokale Gleitfähigkeit der Benzolmoleküle beim Strömen und hat den niedrigen Viscositätskoeffizienten des Benzols zur Folge. Die verhältnismäßig große Verdampfungswärme des Benzols resultiert daher, daß neben den zwischen den Benzolscheibchen bestehenden schwachen Bindungen bei der Verdampfung auch die stärkeren Längsverkettungen der Benzolmoleküle aufgehoben werden müssen.

Vorstehende Untersuchungen zeigen, daß in den Fällen, in denen wir weitgehende Kenntnisse über die von den Molekülen ausgehenden Kräfte haben, zwischen Viscosität einer Flüssigkeit und chemischer Konstitution der die Flüssigkeit aufbauenden Moleküle eindeutige und übersehbare Zusammenhänge bestehen. Während für Flüssigkeiten mit nicht stöchiometrischer Assoziation (mit vorwiegendem Einfluß von Rotationsbehinderungen) der von ANDRADE<sup>2</sup>) aufgezeichnete Weg — wenigstens für einheitliche Flüssigkeiten — zur halbempirischen Behandlung der Viscosität von Flüssigkeiten geeignet erscheint, muß für stöchiometrisch assoziierende Flüssigkeiten eine

<sup>1</sup>) E. STEURER und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 101.

<sup>2</sup>) A. N. DA C. ANDRADE, Philos. Mag. (7) **17** (1934) 497, 698.

quantitative Behandlung der Viscositätserscheinungen angestrebt werden, die ihren Ausgangspunkt nimmt in den experimentell ermittelbaren Größen wie Zahl, Grad und Festigkeit der Assoziat (Übermoleküle), die — wie die Untersuchungen zeigen — die Viscosität solcher Flüssigkeiten wesentlich bestimmen<sup>1)</sup>.

Herrn Prof. Dr. K. L. WOLF danke ich für wertvolle Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für Unterstützung zu Dank verpflichtet.

---

<sup>1)</sup> Zum unterschiedlichen Verhalten stöchiometrisch und nichtstöchiometrisch assoziierter Flüssigkeiten sowie Grundsätzliches zur Frage ihrer theoretischen Behandlung siehe K. L. WOLF und H. HARMS, Verh. dtsh. physik. Ges. 1939 und Physik. Z. 1939.

# Der thermische Zerfall des Äthans unter höherem Druck.

Von

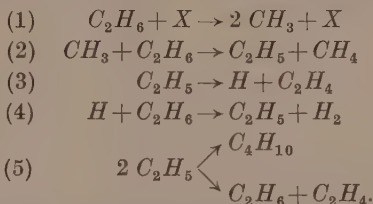
H. Theile.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 6. 39.)

Der thermische Zerfall des Äthans in Wasserstoff und Äthylen wird im Druckgebiet von etwa 1 bis 10 Atm. untersucht. Durch die Ergebnisse wird die Annahme eines Zweierstoßes für den Start des Kettenanteils des Zerfalles gestützt. Die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien des Kettenzerfalls und des Kettenanteils der Äthylenhydrierung werden aus den angegebenen Schemata abgeleitet.

Wie kürzlich nachgewiesen werden konnte, zerfällt das Äthan thermisch in Wasserstoff und Äthylen zu etwa  $\frac{3}{4}$  über Radikalketten und etwa zu  $\frac{1}{4}$  kettenfrei<sup>1)</sup>. Für den Kettenzerfall ergab sich dabei das Schema:



Dieses Schema umging die Schwierigkeiten, die bei dem Zerfallsmechanismus von RICE und HERZFELD<sup>2)</sup> aufgetreten waren, und ließ eine einfache Deutung des Zerfalls in Gegenwart von Fremdgasen zu. Es wurden nun die Versuche von K. und TH. ausgedehnt auf das Gebiet höherer Drucke, um die Richtigkeit dieses Schemas für den Kettenzerfall weiter zu prüfen. Anschließend sollen einige Konsequenzen, die sich aus den Annahmen ergeben, im weiteren Rahmen diskutiert werden.

## Die Apparatur und die Versuche.

Die Apparatur war im wesentlichen die gleiche wie in der Arbeit von K. und TH. Sie ist in Fig. 1 dargestellt. Als Reaktionsgefäß diente der 3-l-Quarzgut-

<sup>1)</sup> L. KÜCHLER und H. THEILE, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 359 (im folgenden abgekürzt mit: K. u. TH.). <sup>2)</sup> F. O. RICE und K. F. HERZFELD, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 284.

kolben *R*, der in einem großen Silitabofen erhitzt werden konnte. Die Zerfallsgeschwindigkeit wurde durch Verfolgen des Druckanstieges mit dem *Hg*-Manometer *M* bestimmt. Der Hauptdruck wurde abgepuffert; als Puffergefäß diente ein 300-cm<sup>3</sup>-Glaskolben *P*, der in ein Wasserbad von Zimmertemperatur tauchte, um Druckschwankungen durch Temperaturänderung im Raum zu vermeiden. Der Pufferdruck wurde abgelesen an einem achtstufigen *Hg*-Manometer *H*, dessen einzelne Stufen durch Wasser verbunden waren<sup>1)</sup>. Als Vorratsgefäße für das Äthan und die benutzte Äthan—Kohlendioxyd-Mischung dienten die 5-l-Stahlflaschen *I* und *II*, in die die Gase durch Kondensieren in der Eisenfalle *F* hineingedrückt werden konnten. Der Übergang von dem Glas zu der Hochdruckmetalleitung geschah mit dem Schliff *S*, der mit Siegellack gedichtet war. Das Ventil *V* war

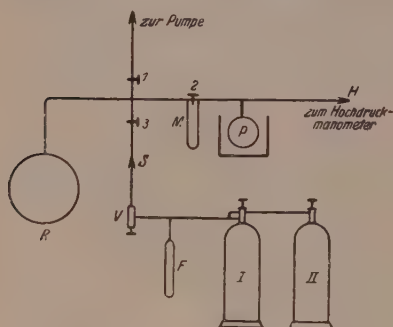


Fig. 1.

ein HOFER-Ventil, das die Leitung vollkommen abzuschließen vermochte und auch gegen die Atmosphäre vakuumdicht hielt. Auf den Bomben waren unmittelbar HOFER-Ventile aufgeschraubt; auf diese Weise hielten sie ebenfalls vakuumdicht. Um eine Täuschung der Versuchsergebnisse durch mangelhaftes Schließen von *V* zu vermeiden und um das tote Volumen möglichst klein zu halten, war der Glashahn 3 in die Leitung eingebaut. Die Küken der Glashähne 1, 2 und 3 wurden mit Hilfe von Federn festgedrückt, um sie vor dem Herauspringen bei Überdruck zu schützen.

Die Temperatur in dem Reaktionsgefäß wurde in dessen Mitte mit demselben Chornickel—Konstantan-Thermoelement wie bei K. und TH. bestimmt.

Die Gase wurden auf die gleiche Weise wie bei K. und TH. gereinigt. Die Äthan—Kohlendioxyd-Mischung wurde mit Hilfe von einem in Fig. 1 nicht gezeichneten Teil der Apparatur so hergestellt, daß ein 12-l-Kolben mehrere Male bis zu einem genau bestimmten Druck (etwa Atmosphärendruck) mit Äthan bzw. Kohlendioxyd gefüllt und das Gas dann in die Bombe gedrückt wurde.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: Das Reaktionsgefäß wurde bis auf  $10^{-3}$  mm *Hg* evakuiert. Dann wurde Hahn 1 geschlossen und das Ventil *V* für einige Sekunden geöffnet. Aus der geöffneten Bombe strömte das Gas in das Reaktionsgefäß und in das Puffergefäß, so daß beide Gefäße zunächst fast den gleichen Druck erhielten. Dann wurden die Hähne 2 und 3 geschlossen und 15 Sekunden nach Öffnen des Ventils *V* mit dem Ablesen des Druckes am Manometer *M* begonnen. In Abständen von 15 Sekunden wurde

<sup>1)</sup> Dasselbe Manometer war bereits in der Arbeit von A. EUCKEN und O. MÜCKE (Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 167) benutzt worden.



der jeweilige Stand notiert. Um störende Nebenreaktionen auszuschließen, wurden die Versuche nur bis zu wenigen Prozenten Umsatz verfolgt. Trotzdem mußte wegen des hohen Gesamtdruckes bei der Auswertung der Versuche die Rückreaktion, die Äthylenhydrierung, berücksichtigt werden. Die Zerfallskonstante  $k$  wurde daher nach der Formel

$$\log \frac{\alpha + \Delta p}{\beta + \Delta p} = k \frac{\alpha - \beta}{2.3 K} t \quad (1)$$

bestimmt. Darin ist

$$\alpha = \frac{K}{2} + \sqrt{\frac{K^2}{4} + K p_0},$$

$$\beta = \frac{K}{2} - \sqrt{\frac{K^2}{4} + K p_0}.$$

Es bedeutet  $K$  die Gleichgewichtskonstante des Äthan-Äthylen-Wasserstoffgleichgewichtes,  $\Delta p$  ist die Druckzunahme bis zur Zeit  $t$ ; sie ist gleich dem gebildeten Äthylen- und Wasserstoffpartialdruck.  $p_0$  ist der Äthananfangsdruck. Die Formel (1) wurde erhalten durch Integration des Ansatzes

$$\frac{dp_{C_2H_6}}{dt} = -k p_{C_2H_6} + \frac{k}{K} (\Delta p)^2 = -k(p_0 - \Delta p) + \frac{k}{K} (\Delta p)^2. \quad (2)$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  wurde der Arbeit von PEASE und DURGAN<sup>1)</sup> entnommen. Die Schwierigkeit bei der Auswertung der Versuche war die Angabe der Temperatur und des Äthananfangedruckes. Durch das Einfüllen der relativ großen Äthanmenge wird das Reaktionsgefäß und das eingeführte Thermoelement vorübergehend um mehrere Grade abgekühlt. Die Wiedererwärmung des Thermoelementes auf eine konstante Temperatur erfolgte relativ langsam und brauchte bei den höchsten Drücken bis zu 3 Minuten. Das bedingt nicht nur die Unsicherheit der Versuchstemperatur, sondern auch die des Anfangsdruckes, der durch Extrapolation bestimmt werden mußte. Die Versuche jeder Versuchsreihe wurden mit der bekannten Aktivierungsenergie auf eine bestimmte Temperatur umgerechnet<sup>2)</sup>. Obwohl die ersten Meßpunkte zur Geschwindigkeitsbestimmung nicht herangezogen werden konnten, da sich dem Druckanstieg, der der Reaktion entspricht, der der Erwärmung überlagert, konnte durch

1) PEASE und DURGAN, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 1262.

2) Ein Teil des Fehlers, den man durch das Rechnen mit einer etwas zu hohen Temperatur leicht begehen kann, wird durch einen Druckanstieg, der der letzten (nicht mehr sicher bestimmaren) Erwärmung des Gases entspricht, kompensiert.

die späteren der Gleichung (1) entsprechenden Punkte eine Gerade gelegt werden, deren Neigung man auf 10%, genau angeben kann. Die Unsicherheit der Temperatur beträgt höchstens 2°, das bedingt wieder einen Fehler von 10% in der Reaktionsgeschwindigkeit. Ihre gesamte mittlere Unsicherheit beträgt somit 14%.

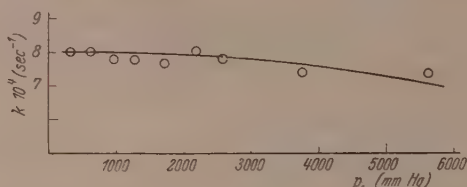


Fig. 2. Druckabhängigkeit der monomolekularen Zerfallskonstanten für reines Äthan bei 890° abs. in einem 3-l-Quarzgutkolben.

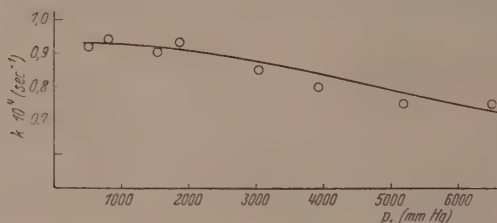


Fig. 3. Druckabhängigkeit der monomolekularen Zerfallskonstanten für reines Äthan bei 844° abs. in einem 3-l-Quarzgutkolben.

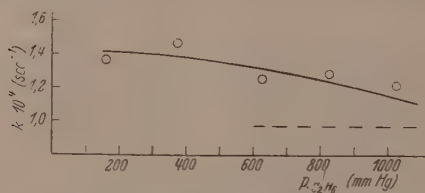


Fig. 4. Druckabhängigkeit der monomolekularen Zerfallskonstanten in einer C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-CO<sub>2</sub>-Mischung (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:CO<sub>2</sub>=1:5.5) bei 845° abs. in einem 3-l-Quarzgutkolben. Gestrichelte Kurve: Reines Äthan unter den gleichen Bedingungen.

Es wurden zwei Versuchsreihen mit reinem Äthan ausgeführt und eine mit einer Äthan—Kohlendioxyd-Mischung (1:5.5). Die Ergebnisse sind in den Fig. 2 bis 4 dargestellt. Man erkennt mit wachsendem Anfangsdruck ein Absinken der Geschwindigkeitskonstanten,

das außerhalb der Fehlergrenze liegt und somit qualitativ reell ist, dessen quantitativer Verlauf aber durch die geschilderten Auswertungsschwierigkeiten unsicher ist und daher in dieser Hinsicht nicht weiter ausgewertet werden soll. Fig. 4 enthält die an der Äthan—Kohlendioxyd-Mischung erhaltenen Ergebnisse; in ihr ist die auf reines Äthan bezogene Maximalgeschwindigkeitskonstante bei der entsprechenden Temperatur eingezeichnet. Aus diesem Wert und dem Maximalwert für die Mischung erhält man für die Wirksamkeit des Kohlendioxyds als Stoßpartner auf den Kettenstart (Teilreaktion 1 im Schema S. 41)  $\alpha = 0.3$  (berechnet wie bei K. und ТН.; der Wert stimmt mit dem dort angegebenen überein). Das  $\text{CO}_2$  wirkte also auch bei höheren Drucken noch katalytisch, indem die  $k$ -Werte höher lagen als bei gleichem Äthandruck in den Versuchen ohne Zusatzgas. Die Druckabhängigkeit dieser erhöhten  $k$ -Werte zeigt jedoch das gleiche Absinken wie beim reinen Äthan.

### Diskussion.

Das Bild, das K. und ТН. von dem Zerfall des Äthans auf Grund ihrer Ergebnisse gewonnen haben, ist folgendes: Die Energie, die ein Äthanmolekül bei einem Stoß mit einem zweiten oder mit einem Fremdgasmolekül aufnehmen kann, wird in den Schwingungsfreiheitsgraden verteilt und beim mittleren und hohen Druck in den meisten Fällen bei weiteren Stößen wieder abgegeben und verteilt. Es kann aber vorkommen, daß die Energie eines solchen Moleküls, die natürlich in diesem Fall weit über der mittleren Energie liegen muß, eine solche Anhäufung an einer Stelle des Moleküls erfährt, daß sie die Abspaltung eines Wasserstoffmoleküls aus dem Äthan unter Umbildung der  $C-C$ -Bindung in die des Äthylens ermöglicht. In ganz seltenen Fällen tritt aber noch etwas anderes ein. Bei energetisch (und außerdem vielleicht noch sterisch) besonders ausgezeichneten Stößen wird das Äthanmolekül so angeregt, daß es mit ganz kurzer Lebensdauer an der  $C-C$ -Bindung auseinanderfliegt und so zwei  $\text{CH}_3$ -Radikale bildet. Obwohl diese Radikalbildung nur sehr selten erfolgt, überwiegt der damit eingeleitete Kettenzerfall infolge der großen Kettenlänge doch noch den kettenfreien.

Über die Lebensdauer eines so angeregten Äthanmoleküls gewinnt man am ehesten ein Bild, wenn man den umgekehrten Prozeß, die Bildung des Äthans aus zwei Methylradikalen betrachtet. Diese muß entsprechend dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität

im Dreierstoß erfolgen. Würden sich die beiden Methylradikale vollkommen analog zu zwei Atomen, die ein Molekül bilden können, verhalten, so würde die Lebensdauer des von ihnen gebildeten hoch angeregten Äthans nur der Zeit einer Schwingung entsprechen. Nun ist es aber durchaus möglich, daß eine schwache Stabilisierung des Quasimoleküls durch Energieverteilung in mehreren Schwingungen erfolgt, die bei noch größeren Molekülen so groß wird, daß für sie eine Kombination im Zweierstoß angenommen werden kann, d. h. die zum Wiederauseinanderfliegen nötige Ansammlung der Energie an einer Stelle<sup>1)</sup> erfolgt mit kleinerer Wahrscheinlichkeit als die eines desaktivierenden Zusammenstoßes mit anderen Molekülen schon bei kleinem Druck. Man kann leicht abschätzen, daß bei Atomkombinationen erst in der Größenordnung von  $10^3$  Atm. ein Zusammenstoß des Dreierstoßpartners innerhalb der Lebensdauer des Quasimoleküls erfolgt. Die Ergebnisse dieser Arbeit, das Absinken der monomolekular berechneten Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls, das schon bei Drucken etwas oberhalb einer Atmosphäre einsetzt und in der Größenordnung von 10 Atm. recht beträchtlich geworden ist, zeigt, daß für die Reaktion  $CH_3 + CH_3 + M \rightarrow C_2H_6 + M$  dieser Punkt schon in der Größenordnung von 10 Atm. erreicht ist; denn nach dem oben angegebenen Schema gilt für den Zerfall des Äthans allgemein

$$\frac{d[C_2H_6]}{dt} = -k_3 \sqrt{\frac{2k_1}{k_5}} [C_2H_6] \alpha [M], \quad (3)$$

worin  $M$  den Stoßpartner der Reaktion 1 und  $\alpha$  seine relative Wirksamkeit bezogen auf Äthan bedeutet. Gelangt man in ein Druckgebiet, in dem nicht mehr jeder energetisch ausreichende Stoß der Reaktion 1 zum Zerfall führt, sondern das angeregte Äthan schon teilweise wieder durch Stoß desaktiviert wird (das Gebiet in dem die  $CH_3$ -Kombination formal von einer Dreierstoßreaktion zu einer Zweierstoßreaktion wird), so sinkt die Reaktionsordnung von 1 schließlich auf  $1/2$  ab. Rechnet man jedoch mit der ersten Ordnung, so muß also die Konstante mit steigendem Druck abfallen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Wir bedienen uns hier der in der Reaktionskinetik gebräuchlichen Ausdrucksweise; über die korrekte Anschauung siehe z. B. den Vortrag von A. EUCKEN: „Grundsätzliches über den Zerfallsmechanismus einfacher Kohlenwasserstoffe“ (Deutsche Akademie der Luftfahrtforschung, Sitzung am 10 und 11. Mai 1939).

<sup>2)</sup> Der kettenfreie Zerfall kann nicht für das beobachtete Absinken verantwortlich sein, da seine Konstante, nach der ersten Ordnung berechnet, in dem Druckgebiet schon druckunabhängig ist und außerdem sich nur in der entgegengesetzten Richtung ändern könnte.



Aus dem Beginn des Absinkens der Geschwindigkeitskonstanten kann man unter Zugrundelegung normaler gaskinetischer Querschnitte auch für die angeregten Moleküle berechnen, daß ein merklicher Anteil von ihnen eine Lebensdauer von etwa  $10^{-10}$  sec hat. Dieser Wert ist also als oberer Grenzwert der Lebensdauer für das Quasi-äthanmolekül anzusehen.

Es bleibt für das Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit noch die Möglichkeit zu diskutieren, daß der Kettenabbruch im Dreierstoß erfolgt. Da es unsinnig ist, einen Abbruch im Dreierstoß anzunehmen, ohne das gleiche für die Kombination von zwei Methylradikalen zu fordern, muß bei dem bimolekularen Kettenstart festgehalten werden. Dann liefert aber nur die Abbruchreaktion  $H + C_2H_5 + M$  die richtige Ordnung der Reaktion für mittleres Druckgebiet. Wenn man die anderen durchaus wahrscheinlichen Reaktionen des Schemas beibehält, so bekommt man für die Zerfallsgeschwindigkeit allgemein

$$\frac{d[C_2H_6]}{dt} = -k[C_2H_6] \sqrt{\frac{[C_2H_6] + \alpha[Z]}{[C_2H_6] + \beta[Z]}}, \quad (4)$$

worin  $Z$  die Konzentration eines Fremdgases bedeutet.  $\alpha$  gibt die Wirksamkeit auf den Kettenstart und  $\beta$  auf den Kettenabbruch wieder. Man wird die Unwahrscheinlichkeit dieses Schemas leicht einsehen, wenn man sich vorstellt, welche komplizierten Annahmen notwendig wären, um einerseits das Absinken bei hohem Druck und andererseits die katalytische Wirkung der Fremdgase zu erklären. Auch die vielen anderen Schemata, die wir durchgerechnet haben, ergaben keine Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die meisten lieferten nicht einmal die richtige Ordnung.

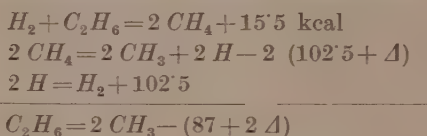
Da das von K. und TH. angegebene Schema alle qualitativen Beobachtungen wiedergibt, soll nun gezeigt werden, daß es auch in der Lage ist, die gemessene Aktivierungsenergie des Kettenanteils des Zerfalls, die von K. und TH. zu 76.5 kcal bestimmt worden ist, richtig zu liefern. Wir wollen uns dabei nicht auf die bislang in der Literatur benutzten Werte stützen, die zum großen Teil auf bloßen Schätzungen beruhen und zum Teil aus Aktivierungsenergien von Reaktionen, deren Verlauf selbst noch umstritten ist, abgeleitet waren. Auch die Quantentheorie ist nicht in der Lage, eine wesentliche Stütze zu liefern, da die mit ihr errechneten Werte im allgemeinen um mehrere Prozente unsicher sind; da es sich in unserem Falle um recht große Zahlen handelt, wäre hier die Fehlergrenze zu groß. Es soll

daher so vorgegangen werden, daß der größte Anteil auf die genauen calorischen Messungen, also auf Wärmetönungen, zurückgeführt wird<sup>1)</sup>. Bei den kleinen Restgrößen kann dann die Fehlergrenze, die der Theorie immer noch anhaftet, keinen großen Schaden mehr anrichten.

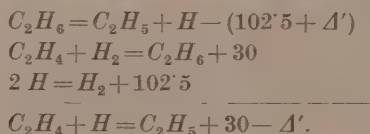
Die Geschwindigkeit des Zerfalls wird dargestellt durch Formel (3). Danach ist:

$$\begin{aligned} E_g &= E_3 + \frac{1}{2} E_1 - \frac{1}{2} E_5 \\ &= Q_3 + E'_3 + \frac{1}{2} Q_1 + \frac{1}{2} E'_1 - \frac{1}{2} E_5. \end{aligned}$$

$E$  bedeutet die Aktivierungsenergie der gekennzeichneten Reaktion,  $E'$  die der Rückreaktion und  $Q$  die betreffende Wärmetönung. Auch die hier einzusetzenden Wärmetönungen sind zunächst unsicher und müssen daher noch auf sicherer bekannte Werte zurückgeführt werden.  $Q_1$  läßt sich bestimmen durch folgende Reaktionen:



Die angegebenen Zahlen sind sicher.  $\Delta$  bedeutet den Überschuß der Abtrennungsarbeit des ersten  $H$ -Atoms aus dem  $CH_4$  über die Dissoziationsenergie des  $H_2$ .  $Q_3$  wird durch folgende Reaktionen geliefert:



$\Delta'$  bedeutet den Überschuß der Abtrennungsarbeit des ersten  $H$ -Atoms aus  $C_2H_6$  über die Dissoziationsenergie des  $H_2$ . Es bleibt somit für  $E_g$ :

$$E_g = 73.5 + \frac{1}{2} E'_1 + E'_3 - \frac{1}{2} E'_5 + \Delta - \Delta'.$$

Über das Größenverhältnis von  $\Delta$  und  $\Delta'$  kann man nichts Genaues aussagen, da es an den dazu nötigen Messungen fehlt; aber die Ähnlichkeit der Valenzelektronenverteilung läßt den Schluß zu, daß sie innerhalb von 2 kcal gleich sein werden, sich also innerhalb dieser Fehlergrenze wegheben. Für  $E'_1$  dürfte in erster Linie maßgebend sein, daß das freie  $CH_3$ -Radikal eben und die  $CH_3$ -Gruppe in  $C_2H_6$

<sup>1)</sup> Auf diese Art der Berechnung machte mich Herr Prof. Eucken aufmerksam.

gewinkelt ist. Für die Dipolkräfte, die zu überwinden sind, um die Valenzen um den nötigen Winkel zu knicken, errechnet man eine Arbeitsleistung von etwa 200 cal pro Radikale. Wenn man roh annimmt, daß die Gesamtarbeit dem Zehnfachen entspricht, erhält man für  $E'_1$  4 kcal. Der Aktivierungsenergie  $E_5$  scheint ein etwas größerer Wert zuzuschreiben zu sein, da das  $C_2H_5$  größere Stabilisierungsmöglichkeiten hat, die mit etwa 4 kcal pro Radikal angesetzt werden sollen. Der Wert von  $8 \pm 3$  kcal erscheint also für  $E_5$  vernünftig. Über  $E'_3$  eine sichere Angabe zu machen, ist vorläufig am schwierigsten. Da es sich um eine adiabatische Reaktion handelt, ist auch für sie keine große Aktivierungsenergie plausibel. Wir nehmen hier 6 kcal an. Es folgt:

$$\begin{aligned} E_g &= 74.5 + (2 \pm 1) + (6 \pm 2) - (4 \pm 1.5) \pm 2 \\ &= 77.5 \pm 3.5. \end{aligned}$$

Die Unsicherheit der kleinen Aktivierungsenergien fällt immerhin noch so stark ins Gewicht, daß man die Genauigkeit der Angabe vorläufig nicht weiter treiben kann.

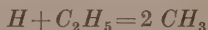
Der genaue Wert für die Trennungsarbeit des Äthans in zwei Methylradikale ist bei unserer Berechnung nicht erforderlich. Es erscheint aber doch interessant, den von TRENNER, MORIKAWA und TAYLOR<sup>1)</sup> angegebenen Wert von 98 kcal einmal kritisch zu betrachten. Der Wert ist erhalten worden unter der Annahme der Abtrennungsarbeit von 108 kcal für das erste H-Atom aus dem Methan. Die 108 kcal liegen dicht an der von v. HARTEL und POLANYI<sup>2)</sup> angegebenen oberen Grenze von 110 kcal. Bei diesem Wert müßte durch die Resonanzlinie bei 2537 Å angeregtes Quecksilber gerade noch in der Lage sein, das Methanmolekül zu zerschlagen. Im metastabilen Zustand reicht die Energie des Hg allein nicht mehr dazu aus. Für die Spaltung des  $CH_4$  in  $CH_3$  und H durch angeregtes Hg haben MORIKAWA, BENEDICT und TAYLOR<sup>3)</sup> eine Aktivierungsenergie von 4.5 kcal gefunden. Wenn man als energieliefernden Prozeß den Übergang von den metastabilen Zustand in den Grundzustand ansieht ( $6^3P_0 \rightarrow 6^1S_0$ ), wie es von MELVILLE<sup>4)</sup> für den Ammoniakzerfall wahrscheinlich gemacht worden ist, und die Aktivierungsenergie für die Bildung von Methan aus  $CH_3$  und H mit 2 kcal an-

<sup>1)</sup> N. R. TRENNER, K. MORIKAWA und H. S. TAYLOR, J. chem. Physics 5 (1937) 203.    <sup>2)</sup> H. v. HARTEL und M. POLANYI, Z. physik. Chem. (B) 11 (1931) 97.

<sup>3)</sup> K. MORIKAWA, W. S. BENEDICT und H. S. TAYLOR, J. chem. Physics 5 (1937) 212.    <sup>4)</sup> H. W. MELVILLE, Proc. Roy. Soc. London (A) 152 (1935) 325.

nimmt, so erhält man für die Bindungsfestigkeit auch auf diesem Wege etwa 108 kcal. Für  $Q_3$ , die Abtrennungsarbeit des zweiten Wasserstoffatoms aus dem Äthan, folgt unter den diskutierten Annahmen ein Wert von 25 kcal, der wesentlich unter dem von BAWN<sup>1)</sup> angenommenen Wert von 33 bis 36 kcal liegt.

Die Radikal- und Atomkonzentration bleiben für das diskutierte Schema in der gleichen Größenordnung, wie sie von K. und TH. angegeben wurden, d. h. für die  $H$ -Atomkonzentration folgt ein Wert nahe dem des thermischen Dissoziationsgleichgewichtes von  $H_2$ , daher ist das Versagen der Parawasserstoffmethode zur Konzentrationsbestimmung<sup>2)</sup> verständlich. Für  $C_2H_5$  folgt für nicht allzu kleine Äthandrucke ein wesentlich größerer Wert, so daß als wahrscheinlichster Kettenabbruch die Kombination von 2  $C_2H_5$  von vornherein zu erwarten ist<sup>3)</sup>. Das ist um so bedeutungsvoller, als STEACIE<sup>4)</sup> neuerdings zur Deutung der großen Methanmengen, die beim Reagieren von  $H$  bzw.  $D$  mit Äthan gefunden wurden, die Reaktion



heranzieht. Danach würde diese Kombination in den meisten Fällen gar keinen Kettenabbruch darstellen, sondern nur in den (seltenen) Fällen, wenn sie im Dreierstoß erfolgt oder  $C_2H_4$  und  $H_2$  (siehe unten) bildet. Die Annahme von STEACIE ist insofern befriedigend, als bisher ungeklärt geblieben war, warum die bislang angenommene Reaktion  $H + C_2H_6 = CH_3 + CH_4$  beim thermischen Äthanzerfall keine Rolle spielt. Die von STEACIE vorgeschlagene Reaktion wird ein Hauptweg der Nebenreaktion beim Äthanzerfall sein, die viel Methan liefert.

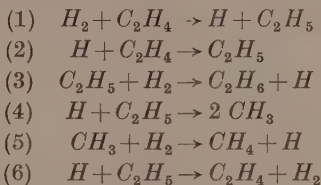
Bei der Äthylenhydrierung wird sich das Schema von RICE und HERZFELD (loc. cit.) in der Hauptsache nur der eben erwähnten

<sup>1)</sup> C. E. H. BAWN, Trans. Faraday Soc. (5) **34** (1938) 598.    <sup>2)</sup> H. SACHSSE, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 79.    <sup>3)</sup> Bei kleinen Äthandruckten nähert sich die  $C_2H_5$ -Konzentration der  $H$ -Atomkonzentration, so daß schließlich die

$H - C_2H_5$ -Kombination als Kettenabbruch von Bedeutung werden kann, für die dann entweder Dreierstoß oder Bildung von  $C_2H_4$  und  $H_2$  angenommen werden muß. In dem letzten Fall würde die  $1\frac{1}{2}$ . Ordnung für den Reaktionsverlauf folgen. Der gefundene Übergang zu höherer Ordnung ist aber hier keine Stütze, da er, wie K. und TH. zeigten, jedenfalls zum überwiegenden Teil auf andere Gründe zurückzuführen ist.    <sup>4)</sup> E. W. R. STEACIE, Tagung der Faraday Soc. London 1939.



Erkenntnis anzupassen haben<sup>1)</sup>. Die Kettenreaktionen (2) und (3) des folgenden Schemas bedingen hier keinen so starken Unterschied der Konzentrationen von  $H$  und  $C_2H_5$ , wie er beim Äthanzerfall herrscht, weshalb bei diesem als Kettenabbruch nur die Kombination von  $2 C_2H_5$  in Frage kommt. Beim Zusammenstoß von  $H$  und  $C_2H_5$  spielt sich meist die Reaktion (4) ab, selten Reaktion (6). Mit dem Schema



gelangen wir für die Äthylenhydrierung zu dem Ausdruck

$$\frac{d[H_2]}{dt} = - \left( \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_6}} + \frac{k_1 k_4}{2 k_6} - \frac{k_1 k_4}{2 k_6} \right) [H_2] [C_2H_4].$$

Mit den sicher erfüllten Bedingungen:

$$\begin{aligned}k_3 \cdot k_6 [C_2H_5] &\gg k_1 \cdot k_4 [C_2H_4] \\k_2 [C_2H_4] &\gg k_4 [C_2H_5]\end{aligned}$$

und

vereinfacht sich die Formel zu

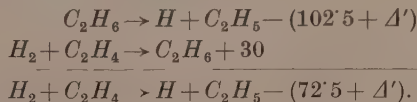
$$\frac{d[H_2]}{dt} = - \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_6}} [H_2] [C_2H_4],$$

die vollkommen der von RICE und HERZFELD angegebenen Formel entspricht.

Mit den jetzt anzunehmenden Aktivierungsenergien läßt sich die gemessene Gesamtaktivierungsenergie wiedergeben:

$$\begin{aligned}E_g &= \frac{1}{2} [E_1 + E_2 + E_3 - E_6] \\ \frac{1}{2} [E_1 + E_2 + E_3 - E'_1] &= \frac{1}{2} [Q_1 + E_2 + E_3].\end{aligned}$$

$Q_1$  erhalten wir aus den Reaktionen:



<sup>1)</sup> Selbstverständlich muß man annehmen, daß ein Teil der Äthylenhydrierung genau so wie der Äthanzerfall kettenfrei verläuft, indem sich ein Wasserstoffmolekül direkt an ein Äthanmolekül anlagert. Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion, deren genauere Untersuchung uns interessant erscheint, ist innerhalb derselben Grenzen wie beim Äthanzerfall gleich der der Kettenhydrierung.

$E_2$  ist identisch mit  $E'_3$  des Äthanschemas (S. 49).  $E_3$  nehmen wir ebenso groß wie  $E_5$  an, für das aus der Literatur ein Wert von 10 kcal folgt<sup>1)</sup>. Für  $\Delta'$  setzen wir entsprechend dem auf S. 49 Gesagten 5 kcal ein und erhalten somit für die Gesamtaktivierungsenergie:

$$E_g = 1/2 (72.5 + 5 + 6 + 10) = 47 \text{ kcal.}$$

Nach der von K. und TH. bestimmten Aktivierungsenergie von 76.4 kcal für den Äthanzerfall und der Wärmetönung der Äthylenhydrierung von 30 kcal, würden für  $E_g$  46.4 kcal folgen in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> L. KÜCHLER, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (III. N. F.) **1** (1937) 215. F. PATAT, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 274. TRENNER, MORIKAWA und TAYLOR, loc. cit. v. HARTEL und POLANYI, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 97.

<sup>2)</sup> Der von PEASE und DURGAN (J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 1876) bestimmte Wert der Aktivierungsenergie der Äthylenhydrierung liegt etwas tiefer, bei 43 kcal.

# Über die Dampfdruckformel für hohe Temperaturen.

Von

H. Scheffers.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 15. 6. 39.)

Durch konsequente Benutzung der DEBYESchen Theorie auch im Gebiet hoher Temperaturen wird die hier gültige Dampfdruckformel erhalten; ihr temperaturabhängiger Teil enthält nur die bekannte Dampfdruckkonstante und die charakteristische Temperatur. Diese läßt sich somit, wie an einem Beispiel gezeigt wird, direkt aus Dampfdruckmessungen ermitteln.

Das ganze thermodynamische Verhalten eines Systems, z. B. eines Festkörpers aus  $n$ -gleichartigen Atomen, folgt bekanntlich aus dem Wert der PLANCKschen Zustandssumme  $Z$ . Betrachtet man den Festkörper in der üblichen Weise als ein System von  $n$ -dreidimensionalen Oszillatoren, so ergibt sich ( $\epsilon_0$  Nullpunktsenergie eines Atoms,  $k$  und  $h$  BOLTZMANN-Konstante und Wirkungsquantum,  $T$  absolute Temperatur) für die Zustandssumme eines Atoms bei Beschränkung auf das Gebiet „hoher“ Temperaturen ( $kT/h\nu \gg 1$ , klassischer Fall) der Wert

$$Z = e^{-\epsilon_0/kT} \left( \frac{kT}{h\nu} \right)^3, \quad (1)$$

wenn man allen  $3n$ -Schwingungen dieselbe einheitliche Schwingungszahl  $\nu$  zuschreibt. Schreibt man dagegen mit DEBYE dem Körper ein Schwingungsspektrum mit der Grenzfrequenz  $\nu_g$  zu ( $\theta = h\nu_g/k$  = charakteristische Temperatur), so erhält man in demselben Temperaturgebiet ( $T/\theta \gg 1$ ) den Wert

$$Z = e^{-\epsilon_0/kT} \cdot \left( e^{1/3} \frac{T}{\theta} \right)^3 = e^{-\epsilon_0/kT} \left( \frac{kT}{h\nu_g} \right)^3 \cdot e. \quad (2)$$

Man kann also auch in diesem Fall, wie bekannt, mit einer einheitlichen Schwingungszahl rechnen, nur nimmt diese, was bisher anscheinend noch nicht beachtet wurde, den definierten Wert  $\nu = \nu_g : e^{1/3}$  an<sup>1)</sup>, wie durch Vergleich von (1) und (2) folgt.

In den meisten Fällen spielt dieser Umstand allerdings keine Rolle. Denn (1) und (2) unterscheiden sich nur durch konstante Faktoren vor  $T^3 \cdot e^{-\epsilon_0/kT}$ , und wenn man nach bekannten Formeln die thermodynamischen Funktionen aus der Zustandssumme berechnet,

1) „effektive“ Schwingungszahl.

so ergeben diese Faktoren in  $\ln Z$  konstante Summanden, die beim Differenzieren nach  $T$  wegfallen, so daß sich also stets natürlich für Energie und spezifische Wärme die bekannten Werte der klassischen Theorie ergeben. Wohl aber beeinflußt der Unterschied von (1) und (2) die absoluten Werte der freien Energie und Entropie und damit auch des thermodynamischen Potentials, da in deren Ausdrücken  $\ln Z$  nicht differenziert wird. Diese Funktionen bestimmen aber bekanntlich die Lage der physikalischen und chemischen Gleichgewichte, z. B. das Gleichgewicht zwischen dem Festkörper und seinem hier als einatomig angenommenen Dampf; wenn man, wie üblich, diesen als ideales Gas betrachtet und das spezifische Volumen des Festkörpers gegen das des Dampfes vernachlässigt, so führt die Gleichsetzung der auf das Atom bezogenen thermodynamischen Potentiale, d. h. die Gleichgewichtsbedingung der Phasen, unter Verwendung von (1) zu der Formel für den Dampfdruck  $p$ :

$$\ln p = -\frac{L^0}{RT} - 0.5 \ln T + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2 \pi m \nu^2}{k^{1/3}} \right), \quad (3)$$

wo  $L^0$  die molare Sublimationswärme am absoluten Nullpunkt,  $m$  die Atommasse und  $R$  die Gaskonstante ist. Dies ist die bekannte Dampfdruckformel von STERN<sup>1)</sup>, die man nach ihm unter Voraussetzung einer einheitlichen Schwingungszahl  $\nu$  im Kondensat auch auf kinetischem Wege herleiten kann.

Wenn man nun aber die Konsequenzen der DEBYESchen Theorie nicht nur, wie bisher stets bei den tiefen, sondern auch bei den hohen Temperaturen genau beachtet, so ist statt (1), der Wert (2) zu benutzen; praktisch bedeutet das nur, daß an Stelle von  $\nu$  der Wert  $\nu_g/e^{1/3}$  zu setzen ist. Bedenkt man weiter, daß  $\nu_g = k\theta/h$  und daß  $\ln \left\{ \frac{(2 \pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \right\}$  die bekannte Dampfdruckkonstante  $j$  ist, so lautet die Dampfdruckformel:

$$\begin{aligned} \ln p = -\frac{L^0}{RT} - 0.5 \ln T + \frac{3}{2} \ln \left\{ \frac{2 \pi m \nu_g^2}{k^{1/3} e^{1/3}} \right\} + \ln g = -\frac{L^0}{RT} \\ - 0.5 \ln T + j + \ln \left( \frac{\theta^3}{e} \right) + \ln g, \end{aligned} \quad (4)$$

wobei schon auf der rechten Seite entsprechend dem heutigen Stand der Theorie durch Addition von  $\ln g$  dem Quantengewicht  $g$  der Gasatome Rechnung getragen ist. Durch Übergang zu dekadischen Logarithmen und Messung des Druckes in Millimeter  $Hg$  wird

<sup>1)</sup> O. STERN, Physik. Z. 14 (1913) 629. Z. Elektrochem. 25 (1919) 66.



$j = +1.29 + 1.5 \cdot \log M$  ( $M$  = Molekulargewicht) und die Formel nimmt die für den Vergleich mit den Messungen brauchbare Form an:

$$\log p = - \frac{L^0}{4.573 \cdot T} - 0.5 \cdot \log T + 1.29 + 1.5 \log M + \log g + \log \left( \frac{\theta^3}{e} \right). \quad (4a)$$

Da bekanntlich die theoretischen Werte von  $j$  und  $g$  auch experimentell als gesichert zu betrachten sind, eröffnet (4) bzw. (4a) die interessante Möglichkeit einer direkten Bestimmung der charakteristischen Temperatur  $\theta$  aus Dampfdruckmessungen bei hohen Temperaturen. (Prinzipiell wäre eine indirekte Bestimmung von  $\theta$  natürlich auch möglich mit Hilfe des komplizierten Umwegs über die spezifischen Wärmen in der allgemeinen Dampfdruckformel für beliebige Temperaturen.)

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Anwendung unserer Formel beschränkt ist auf die einatomigen Dämpfe einfacher Festkörper — also insbesondere vieler Metalle — und daß die Temperatur so hoch sein muß, daß man sich im Grenzgebiet der DEBYESchen Theorie für hohe Temperaturen befindet; man kann abschätzen, daß dies für  $T > 3 \theta$  der Fall ist, falls man als maximale Unsicherheit in der Bestimmung von  $\theta$  etwa 10 % zuläßt. Bei der Benutzung zu hoher Temperaturen kann es andererseits vorkommen, daß der Gültigkeitsbereich der Formel nach oben hin überschritten wird, was allerdings erst bei erheblichen Überschreitungen des klassischen Wertes für die spezifische Wärme der Fall ist.

Die praktische Anwendung von (4a) erfordert, daß prinzipiell zwei Meßpunkte der Dampfdruckkurve zur Verfügung stehen ( $L^0$  und  $\theta$  als Unbekannte); sie wird dadurch sehr erleichtert, daß wir A. EUCKEN<sup>1)</sup> kritische Zusammenstellungen der bisherigen Dampfdruckdaten verdanken. Aus diesen geht hervor, daß Sättigungsdrucke einatomiger Dämpfe über festen Kondensaten regulärer Festkörper im gekennzeichneten Temperaturbereich nur für *Ca*, *Cu*, *Pt*, *Wo*, *Mo* mit mäßiger Zuverlässigkeit und nur für *Ag* mit Sicherheit bekannt sind. In der Tat findet man, wenn man aus der von EUCKEN im LANDOLT-BÖRNSTEIN gegebenen Kurve für *Ag* die Werte  $T_1 = 1140^\circ$ ,  $p_1 = 2 \cdot 10^{-4}$  mm,  $T_2 = 1204^\circ$ ,  $p_2 = 1 \cdot 10^{-3}$  mm interpoliert, den Wert  $\theta = 219^\circ$ , während die sonst in der Literatur dafür gegebenen Werte zwischen etwa  $215^\circ$  und  $230^\circ$  liegen.

<sup>1)</sup> Vgl. A. EUCKEN, Metallwirtsch. (I) 1936, 27, 63. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Erg.-Bd. IIIc, 2430; Erg.-Bd. IIb, 1290; Erg.-Bd. I, 721; woraus auch alles Nähere bezüglich der Literatur zu ersehen ist.

Für die übrigen Elemente sind aber die Unsicherheiten und Widersprüche zwischen den Angaben verschiedener Autoren noch so groß, daß man daraus keine bestimmten  $\theta$ -Werte ableiten kann; bei den Rechnungen fiel auf, daß bei Benutzung der Messungen von LANGMUIR und Mitarbeitern sich stets erheblich zu kleine  $\theta$ -Werte ergaben.

Bemerkt sei schließlich noch, daß die Verallgemeinerung von (4) auf zwei- oder mehratomige Dämpfe nach den üblichen Grundsätzen — Hinzufügung der auf die Trägheitsmomente, Symmetriezahlen usw. bezüglichen Glieder auf der rechten Seite — zu erfolgen hat.

Berlin-Charlottenburg, Juni 1939.

# Die photochemische Reaktion zwischen Chlor und Chloral.

Von

W. A. Alexander und H.-J. Schumacher.

(Eingegangen am 22. 7. 39.)

Es wird die photochemische Reaktion zwischen Chloral und Chlor zwischen 70° und 90° C untersucht. Die Reaktion verläuft nach der Bruttogleichung  $CCl_3CHO + Cl_2 + h\nu = CCl_4 + CO + HCl$ . Sie ist eine homogene Gasreaktion und verläuft über eine Kette. Als Kettenträger tritt das Radikal  $CCl_3CO$  auf. Die Quantenausbeute für einen Chlordruck von 100 mm Hg und eine absorbierte Lichtmenge von etwa  $1.5 \cdot 10^{12} h\nu/\text{sec} \cdot \text{cm}^3$  beträgt rund 800 Moleküle/ $h\nu$ . Das Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k[Cl_2][J_{\text{abs.}}]^{1/2}.$$

Es wird ein Reaktionsschema aufgestellt und die Aktivierungsenergien der Teilreaktionen werden berechnet.

Im Verlaufe von systematischen Untersuchungen<sup>1)</sup>, die mit dem Zwecke durchgeführt wurden, den Mechanismus der photochemischen Reaktionen der Halogene mit organischen Molekülen und die bei Sauerstoffgegenwart auftretenden sensibilisierten Oxydationen festzustellen, wurden wir dazu geführt, uns mit der photochemischen Reaktion zwischen Chlor und Chloral zu beschäftigen. Es war anzunehmen, daß die Arbeit zu interessanten Ergebnissen, insbesondere auch über die Natur und Reaktionsfähigkeit der intermediär auftretenden Radikale, führen würde.

Ältere Arbeiten über dieses Thema liegen nicht vor, dagegen sind die Lichtreaktionen von Chlor mit einigen dem Chloral näherstehenden Verbindungen, vor allem dem Chloroform<sup>2)</sup> und Formaldehyd<sup>3)</sup>, bereits eingehend untersucht worden.

## Die Apparatur und die Durchführung der Versuche.

Die Apparatur war ähnlich der gebaut, die bereits an anderer Stelle von MÜLLER und SCHUMACHER<sup>1)</sup> beschrieben wurde. Als Reaktionsgefäß diente ein zylindrisches Quarzgefäß mit planen Stirnwänden (Länge = 2.9, Durchmesser = 7.7 cm, Inhalt einschließlich

<sup>1)</sup> H.-J. SCHUMACHER, Z. angew. Ch. **49** (1936) 613. Z. Elektrochem. **42** (1936) 522.    <sup>2)</sup> H.-J. SCHUMACHER und K. WOLFF, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 161.    <sup>3)</sup> K. B. KRAUSKOFF und G. K. ROLLEFSON, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2542.

<sup>1)</sup> K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 285.

Zuleitungen  $135.6 \text{ cm}^3$ ). Belichtet wurde mit einer Quarz-Quecksilberlampe von Heraeus, Hanau, die in End-on-Stellung brannte. Mit Hilfe geeigneter Blenden und Filter GG3 2 mm stark, BG12 2 mm, BG19 2 mm, BG17 3 mm, alle von Schott und Gen., Jena, wurde ein homogenes, schwach konvergentes Strahlenbündel der Wellenlänge  $4358 \text{ \AA}$  ausgesondert, dessen Intensität mit einer großen Flächenthermosäule (Fläche  $= 38.3 \text{ cm}^2$ ), die gegen eine Kohlenfadenlampe des Bureau of Standards Washington D.C. geeicht war, gemessen wurde.  $J_0$  betrug  $7.2 \cdot 10^{15} \text{ h}\nu/\text{sec}$ .

### Darstellung und Reinigung der Gase.

Chlor<sup>1)</sup> und Stickstoff<sup>2)</sup> wurden in der üblichen Weise gereinigt und aufbewahrt.

Das Chloral war reinstes Produkt von Kahlbaum. Es wurde zunächst, um es von Polymeren zu befreien, bei Atmosphärendruck und dann zur Trocknung mehrere Male bei kleinen Drucken unter Ausschluß der Luft über Phosphorpentoxyd destilliert. Schließlich wurde es mehrere Male im Vakuum fraktioniert destilliert.

Wie die Versuche zeigten, verlief die Lichtreaktion über eine Kette großer Länge. Da die Versuche gut reproduzierbar waren und keine Induktionsperioden auftraten, kann angenommen werden, daß die Apparatur einwandfrei war und die Reaktionsgase frei von hemmenden Verunreinigungen waren.

### Die Versuche und ihre Ergebnisse.

Die Versuche wurden zwischen  $70^\circ$  und  $90^\circ \text{ C}$  durchgeführt. Vorversuche zeigten, daß in diesem Gebiet bei den in Frage stehenden Reaktionszeiten noch keinerlei thermische Reaktion zwischen Chloral und Chlor stattfindet<sup>3)</sup>, und daß auch, soweit feststellbar, im Anschluß an eine Belichtung keine Dunkelreaktionen auftreten.

Die Lichtreaktion verlief mit einer Druckänderung, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die auf eine Kettenreaktion mit großer Kettenlänge schließen ließ. Der Druckanstieg nach Reaktionsende entsprach etwa der ursprünglich vorhandenen Menge von Chloral.

Die Art der Reaktionsprodukte wurde durch Titration und Gasanalyse festgestellt. Zu diesem Zwecke wurden die Reaktionsprodukte

<sup>1)</sup> K. L. MÜLLER und H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 285.

<sup>2)</sup> H.-J. SCHUMACHER und K. WOLFF, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 161.

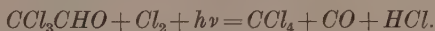
<sup>3)</sup> Bei  $110^\circ \text{ C}$  betrug die Dunkelreaktion unter den herrschenden Versuchsbedingungen etwa  $1/10 \text{ mm}$  je Minute.



entweder durch eine mit flüssiger Luft gefüllte Falle gepumpt, die abgeschmolzen und deren Inhalt dann durch Titration auf Chlor und Salzsäuregehalt untersucht wurde, oder aber die nicht kondensierbaren Gase wurden mit einer Töplerpumpe in eine Gasbürette gebracht und dann analysiert.

Es zeigte sich, daß etwa ebenso viele Mole  $HCl$  entstanden, wie Chlor verschwand, und daß das nicht kondensierte Gas reines Kohlenoxyd war, dessen Menge mit der des gebildeten  $HCl$  nahezu übereinstimmte. Das von Chlor und Salzsäure befreite flüchtige Kondensat löste sich nicht in Wasser. Sein Geruch stimmte mit dem von Tetrachlorkohlenstoff überein.

Man hat also anzunehmen, daß sich die Gesamtreaktion durch folgende Bruttogleichung darstellen läßt.



Der wirkliche Reaktionsverlauf zeigt von dem durch diese Gleichung gegebenen einige kleine Abweichungen. Zunächst ist der Druckanstieg bis zum Ende der Reaktion<sup>1)</sup> einige Prozent (die Differenz vom theoretischen Wert liegt in den einzelnen Versuchen zwischen 4 und 8%) geringer als hiernach zu erwarten ist, ferner ist nach Reaktionsende eine langsame Druckabnahme zu bemerken (siehe z. B. Versuch 9, S. 63). Diese letztere Erscheinung läßt sich zwanglos damit deuten, daß das während der Reaktion gebildete Kohlenoxyd mit dem Chlor zu Phosgen<sup>2)</sup> zusammentritt. Die Phosgenbildung hat naturgemäß einmal eine Druckabnahme zur Folge, ferner erhält man bei der Titration des ausgefrorenen Produktes infolge Hydrolyse des Phosgens 2 Mol Salzsäure, so daß also in diesem Fall ein Mehr an Salzsäure entsteht. Die Geschwindigkeit der Druckabnahme entspricht ungefähr der Geschwindigkeit der Phosgenbildung unter den herrschenden Bedingungen. Die zu geringe

1) Titrationen der Produkte, die vor Ende z. B. nach Ablauf der Hälfte der Reaktion ausgeführt wurden, zeigten an, daß der Chlorverbrauch geringer war (einige Prozent) als der Druckzunahme entsprach. Diese zusätzliche Druckänderung muß entweder durch einen durch  $Cl$ -Atome katalysierten Zerfall gemäß



oder durch Depolymerisation anwesender Polymerisationsprodukte des Chlorals bedingt sein.

2) Diese Reaktion ist von BODENSTEIN und Mitarbeitern genauestens untersucht worden; z. B. M. BODENSTEIN, S. LENKER und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 394; M. BODENSTEIN, W. BRENSCHEDE und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 121.

Druckzunahme nach Beendigung der Chlorierung des Chlorals ist jedoch nicht mit der Phosgenbildung zu erklären. Letztere verläuft viel zu langsam. Es muß sich in diesem Falle um eine Polymerisation handeln, oder aber das Chloral muß trotz des Reinigungsverfahrens geringe Mengen einer Fremdschubstanz bzw. Polymerisat enthalten haben.

In den folgenden Versuchen bedeuten  $P$  den Gesamtdruck<sup>1)</sup>,  $Cl_2$ ,  $CCl_3CHO$ ,  $N_2$  den Druck des betreffenden Gases in Millimeter Quecksilber bei Versuchstemperatur,  $\Sigma \Delta t$  die Reaktionszeit in Minuten,  $T$  die Temperatur in Grad C und  $k$  die Geschwindigkeitskonstante.  $k$  wurde von Punkt zu Punkt aus der Gleichung:

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k[J_{abs.}]^{1/2}[Cl_2]$$

berechnet. Hierbei wurde das Chlor in Millimeter Quecksilber angegeben und jeweils die mittleren Chlorwerte genommen, für  $J_{abs.}$  wurde die dem mittleren Chlorwert entsprechende prozentische Lichtabsorption, die der experimentell bestimmten Absorptionskurve des Chlors entnommen wurde, eingesetzt.

#### Der Einfluß der Chloralkonzentration.

Die Anfangsdrucke des Chlorals wurden zwischen 50 und 500 mm Hg variiert. Es zeigte sich, daß die Chloralkonzentration bis herunter zu wenigen Millimetern nicht in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht.

Nr. 17. $T=90.0^\circ$ .			Nr. 1. $T=90.0^\circ$ .		
$CCl_3CHO=50.3$ mm. $Cl_2=100.0$ mm.			$CCl_3CHO=101.7$ mm. $Cl_2=100.0$ mm.		
$\Sigma \Delta t$	$P$	$k \cdot 10^2$	$\Sigma \Delta t$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	150.3	—	0	201.7	—
3	159.1	1.7	2	208.4	1.9
6	167.1	1.8	4	213.6	1.6
9	174.3	1.9	6	218.9	1.8
12	180.4	1.8	8	223.8	1.8
15	185.6	1.7	10	227.9	1.7
20	192.4	1.7	15	236.7	1.6
25	196.1	—	20	244.4	1.6
30	196.3	—	25	250.5	1.5
			30	255.5	1.4
$k_{Mittel} = 1.8 \cdot 10^{-2}$			$k_{Mittel} = 1.7 \cdot 10^{-2}$		

<sup>1)</sup> Während der Mischzeit von 20 Minuten änderte sich  $P$  bisweilen um einige Zehntel Millimeter. In diesen Fällen differieren  $P$  und die Summe der Einzeldrucke um diese Größe.

Nr. 4.  $T=90^{\circ}0'$ . $CCl_3CHO=150.1$  mm.  $Cl_2=100.1$  mm.

$\Sigma At$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	250.2	—
3	259.1	1.7
6	266.2	1.8
9	272.8	1.6
12	278.9	1.7
15	284.1	1.6
20	291.4	1.6
25	297.7	1.6
30	302.7	1.4

$$k_{\text{Mittel}} = 1.6 \cdot 10^{-2}$$

Nr. 18.  $T=90^{\circ}0'$ . $CCl_3CHO=500.3$  mm.  $Cl_2=100.6$  mm.

$\Sigma At$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	601.9	—
3	610.2	1.6
6	617.6	1.6
9	624.5	1.7
12	630.4	1.6
15	635.7	1.6
20	643.2	1.5
25	649.3	1.5
30	654.3	1.4

$$k_{\text{Mittel}} = 1.6 \cdot 10^{-2}$$

Bei sehr kleinen Drucken muß sich natürlich ein Einfluß des Chlorals bemerkbar machen.

## Der Einfluß des Chlors und der Lichtintensität.

Die Anfangsdrucke des Chlors wurden im Verhältnis 1:14 variiert. Obwohl die Versuche weit durchgemessen wurden, zeigte sich, daß die Geschwindigkeit bei Berücksichtigung der verschiedenen Lichtabsorption im ganzen Meßbereich proportional mit der 1. Potenz der Chlorkonzentration verläuft.

Nr. 21.  $T=90^{\circ}0'$ . $CCl_3CHO=50.3$  mm.  $Cl_2=35.1$  mm.

$\Sigma At$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	85.5	—
5	89.0	1.9
11	92.3	1.9
20	96.2	1.5
30	99.8	1.8
45	103.8	1.8

$$k_{\text{Mittel}} = 1.8 \cdot 10^{-2}$$

Nr. 19.  $T=90^{\circ}0'$ . $CCl_3CHO=100.0$  mm.  $Cl_2=50.1$  mm.

$\Sigma At$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	150.1	—
4	154.8	1.9
9	159.5	1.6
15	164.3	1.7
22	168.5	1.5
30	172.7	1.5
40	176.6	1.5

$$k_{\text{Mittel}} = 1.6 \cdot 10^{-2}$$

Nr. 22.  $T=90^{\circ}0'$ . $CCl_3CHO=200.1$  mm.  $Cl_2=352.3$  mm.

$\Sigma At$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	553.5	—
1	572.8	1.7
2	590.9	1.7
4	622.1	1.6
7	659.6	1.6
10	689.1	1.5
13	713.0	1.5
16	731.8	1.3

$$k_{\text{Mittel}} = 1.6 \cdot 10^{-2}$$

Nr. 20.  $T=90^{\circ}0'$ . $CCl_3CHO=250.3$  mm.  $Cl_2=500.0$  mm.

$\Sigma At$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	750.5	—
0.5	767.4	1.7
1.5	798.6	1.7
2.5	826.5	1.6
3.5	852.2	1.7
5.0	884.9	1.6
6.5	913.4	1.5
7.25	927.2	1.6

$$k_{\text{Mittel}} = 1.6 \cdot 10^{-2}$$

Der Einfluß der Lichtintensität wurde bestimmt, indem das einfallende Licht mit einem geeichten Drahtnetz auf das 0'304fache geschwächt wurde.

Nr. 14.  $T = 90.0^\circ$ .

$\text{CCl}_3\text{CHO} = 100.0 \text{ mm.}$

$\text{Cl}_2 = 100.1 \text{ mm.}$

$J'_0 = 0.304 \cdot J_0$ .

Nr. 15.  $T = 90.0^\circ$ .

$\text{CCl}_3\text{CHO} = 99.8 \text{ mm.}$

$\text{Cl}_2 = 100.0 \text{ mm.}$

$J'_0 = 0.304 \cdot J_0$ .

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k \cdot 10^3$	$\Sigma \Delta t$	$P$	$k \cdot 10^3$
0	200.2	—	0	199.9	—
4	206.5	9.0	4	205.9	8.4
9	213.8	9.4	9	213.3	9.3
14	220.1	9.1	14	219.6	9.0
20	226.8	8.7	20	226.2	8.6
30	235.9	8.2	30	235.0	8.0
40	243.2	7.6	41	243.2	7.4
50	249.4	7.6	50	248.8	7.5
60	254.9	8.0	60	254.1	7.5
$k_{\text{Mittel}} = 8.5 \cdot 10^{-3}$			$k_{\text{Mittel}} = 8.2 \cdot 10^{-3}$		

Der Mittelwert der Konstanten der Versuche Nr. 14 und 15 beträgt  $8.4 \cdot 10^{-3}$ , während der der übrigen Versuche, die mit der vollen Lichtintensität durchgeführt worden sind,  $1.7 \cdot 10^{-2}$  beträgt. Falls die Reaktionsgeschwindigkeit proportional mit der Quadratwurzel aus der Lichtintensität verläuft, so sollte man für die Versuche Nr. 14 und 15 einen Abfall der Konstanten auf einen Wert von

$$(0.304)^{1/2} \cdot 1.7 \cdot 10^{-2} = 9.4 \cdot 10^{-3}$$

erwarten, also einen Wert, der mit dem experimentell gefundenen nahezu übereinstimmt.

Hiermit ist gezeigt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Ausdruck  $[\text{Cl}_2]^1 \cdot [J_{\text{abs.}}]^{1/2}$  verläuft.

#### Der Einfluß des Gesamtdruckes.

Obwohl schon aus dem Verlauf der bisher angegebenen Versuche mit großer Wahrscheinlichkeit zu entnehmen war, daß der Gesamtdruck ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit ist, so wurden dennoch eine Reihe von Versuchen mit Stickstoffzusatz durchgeführt.

Nr. 23.  $T = 90^\circ$ .  
 $\text{CCl}_3\text{CHO} = 100.0$  mm.  
 $\text{Cl}_2 = 101.1$  mm.  
 $\text{N}_2 = 299.1$  mm.

Nr. 24.  $T = 90.0^\circ$ .  
 $\text{CCl}_3\text{CHO} = 100.0$  mm.  
 $\text{Cl}_2 = 100.4$  mm.  
 $\text{N}_2 = 300.1$  mm.

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	500.3	—
3	509.6	1.8
6	517.9	1.8
9	524.7	1.7
12	531.2	1.8
15	536.8	1.8
20	544.4	1.6
25	550.9	1.7
30	555.9	1.5

$$k_{\text{Mittel}} = 1.7 \cdot 10^{-2}$$

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	500.2	—
3.5	510.8	1.7
6	517.7	1.9
9	524.4	1.6
12	530.8	1.8
15	535.7	1.5
20	543.4	1.6
25	549.7	1.6 <sub>5</sub>
30	555.1	1.6

$$k_{\text{Mittel}} = 1.6_5 \cdot 10^{-2}$$

Aus den Versuchen folgt, daß unter den angegebenen Versuchsbedingungen der Gesamtdruck keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit und den Ablauf der Reaktion hat.

#### Der Temperaturkoeffizient.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden eine Reihe von Versuchen bei  $70^\circ \text{C}$  durchgeführt.

Nr. 9.  $T = 70.0^\circ$ .  $\text{CCl}_3\text{CHO} = 50.2$  mm.  $\text{Cl}_2 = 100.0$  mm.

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	150.0	—
3	155.9	1.1
6	161.7	1.2
10	168.0	1.1
15	174.7	1.0
20	180.9	1.1
26	187.4	1.1
33	193.3	1.0
39	196.6	0.8
52	196.4	—
67	195.5	—

$$k_{\text{Mittel}} = 1.1 \cdot 10^{-2}$$

Die maximale Gesamtdruckzunahme im Versuch Nr. 9 beträgt 46.6 mm (siehe auch die Enddrucke von Versuch Nr. 10; 11; 12; 13). Bei längerer Reaktion setzt eine langsame Druckabnahme ein. Bei Titration des Chlors nach Reaktionsende ergab einen Chlorverbrauch von 49 mm. Die Druckabnahme gegen Ende der Reaktion und der Mehrverbrauch an Chlor gegenüber der maximalen Druckzunahme



ist offenbar ebenso wie bei den Versuchen bei 90° C durch Phosgenbildung zu erklären. Diese wird während der eigentlichen Reaktion praktisch unterdrückt sein, sich schließlich jedoch mit zunehmendem  $CO$ - und abnehmendem  $CCl_3CHO$ -Gehalt langsam bemerkbar machen. Eine Überschlagsrechnung unter Benutzung der bekannten Quantenausbeute für die Phosgenbildung läßt unter den herrschenden Bedingungen für die ungehemmte Phosgenbildung eine Druckabnahme der Größenordnung  $1/10$  mm erwarten.

Nr. 10.  $T=70.0^\circ$ .  
 $CCl_3CHO=50.1$  mm.  
 $Cl_2=99.9$  mm.

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	150.1	—
3	155.9	1.1
6	161.2	1.1
10	167.4	1.1
15	174.4	1.1
20	180.4	1.1
26	186.3	1.0
33	192.0	1.0
40	196.0	—
50	196.1	—

$$k_{\text{Mittel}} = 1.1 \cdot 10^{-2}$$

Nr. 6.  $T=70.0^\circ$ .  
 $CCl_3CHO=101.8$  mm.  
 $Cl_2=99.9$  mm.

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	202.1	—
3	208.1	1.1
6	213.6	1.1
10	219.9	1.1
15	227.2	1.1
20	233.6	1.1
26	239.9	1.1
33	246.0	1.0
40	251.3	1.0
50	257.6	0.9

$$k_{\text{Mittel}} = 1.1 \cdot 10^{-2}$$

Nr. 12.  $T=70.0^\circ$ .  
 $CCl_3CHO=50.2$  mm.  
 $Cl_2=100.2$  mm.

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	150.5	—
3	156.3	1.1
6	162.0	1.2
10	168.4	1.1
15	175.1	1.0
20	181.2	1.1
26	187.6	1.1
33	193.7	1.1
40	197.4	—

$$k_{\text{Mittel}} = 1.1 \cdot 10^{-2}$$

Nr. 7.  $T=70.0^\circ$ .  
 $CCl_3CHO=150.1$  mm.  
 $Cl_2=100.0$  mm.

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	250.8	—
3	256.6	1.1
6	261.7	1.0
10	268.1	1.1
15	275.3	1.1
20	281.2	1.0
26	287.7	1.1
33	294.3	1.0
40	299.0	0.9
50	305.7	1.0

$$k_{\text{Mittel}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$$

Der Mittelwert der Konstanten aller Versuche bei 70° C beträgt  $1.1 \cdot 10^{-2}$ , wobei die Einzelwerte zwischen 1.0 und  $1.1 \cdot 10^{-2}$  liegen; der Mittelwert der Versuche bei 90° C beträgt  $1.7 \cdot 10^{-2}$ , wobei die Einzelwerte zwischen 1.6 und  $1.8 \cdot 10^{-2}$  liegen.

Als Temperaturkoeffizient für  $10^\circ$  erhält man hieraus den Wert

$$\left(\frac{1.7}{1.1}\right)^{1/2} = 1.24.$$

Hieraus erhält man als scheinbare Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion  $5.4 (\pm 0.5)$  kcal.

#### Der Einfluß der Reaktionsprodukte.

Aus dem Reaktionsverlauf folgt an sich bereits mit ziemlicher Sicherheit, daß die Reaktionsprodukte die Reaktion nicht beeinflussen. Um ganz sicher zu gehen wurde jedoch noch eine Serie von Versuchen mit Zugabe der Reaktionsprodukte (R.Pr.) durchgeführt. Es wurde hierbei so vorgegangen, daß zunächst ein Versuch mit Chlorüberschuß bis zum Ende durchgeführt und dann neues Chloral und neues Chlor zugegeben wurde. Das vorhandene Restchlor aus dem ersten Versuch konnte ohne weiteres aus der Druckzunahme unter Bezugnahme auf die durch Titration der Produkte des analogen Versuches Nr. 9 (S. 63) erhaltenen Ergebnisse angegeben werden.

Versuch Nr. 10 lieferte die Produkte für Versuch Nr. 11, Versuch Nr. 12 die Produkte für Versuch Nr. 13.

Nr. 11.  $T=70.0^\circ$ .

$CCl_3CHO=50.9$  mm.

$Cl_2=101.8$  mm. R.Pr.=143.4 mm.

Nr. 13.  $T=70.0^\circ$ .

$CCl_3CHO=52.7$  mm.

$Cl_2=101.2$  mm. R.Pr.=145.2 mm.

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	296.1	—
3	301.3	0.9
6	306.7	1.1
10	312.8	1.0
15	319.7	1.1
20	325.6	1.0
26	331.6	1.0
33	337.7	1.1
40	342.1	0.8
50	344.9	—
$k_{\text{Mittel}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$		

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k \cdot 10^2$
0	299.1	—
3	304.7	1.1
6	310.1	1.1
10	316.3	1.1
15	322.8	1.0
20	328.9	1.0
26	334.9	1.0
33	341.1	1.1
40	345.8	1.0
50	349.2	—
55	349.3	—
$k_{\text{Mittel}} = 1.0_5 \cdot 10^{-2}$		

Wie die Versuche eindeutig zeigen, üben die Reaktionsprodukte,  $CCl_4$ ,  $CO$  und  $HCl$  keinen merklichen Einfluß auf die Reaktion aus.

#### Die Quantenausbeute.

Aus der gemessenen Intensität des einfallenden Lichtes, der Größe der Absorption und der experimentell bestimmten Geschwindigkeit lassen sich für die einzelnen Versuche die Quantenausbeuten ohne

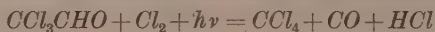
weiteres angeben. Aus der Anfangsgeschwindigkeit von Versuch Nr. 4 (90° C) erhält man z. B. für einen Chlordruck von 96 mm *Hg* und eine absorbierte Lichtmenge von  $2.4 \cdot 10^{14}$  *hν*/sec in dem Gefäßvolumen von 136 cm<sup>3</sup> eine Quantenausbeute von 760 Molekülen/*hν*.

#### Der Einfluß des Sauerstoffes.

Vorläufige Versuche zeigten, daß Sauerstoff die Chlorierung hemmt, während gleichzeitig eine sensibilisierte Oxydation einsetzt, die ihrerseits wieder eine Reaktion mit großer Kettenlänge darstellt.

#### Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Aus den Versuchen folgt, daß die photochemische Chlorierung des Chlorals nahezu quantitativ nach der Bruttogleichung



erfolgt. Die Reaktion ist homogen und hat zwischen 70° und 90° C einen Temperaturkoeffizienten von 1.24 je 10° Temperaturerhöhung. Sie ist eine Kettenreaktion, die bei 90° C, einer absorbierten Lichtmenge von  $1.5 \cdot 10^{12}$  *hν*/sec · cm<sup>3</sup> und einem Chlordruck von 100 mm *Hg* eine Quantenausbeute von nahezu 800 Molekülen/*hν* besitzt.

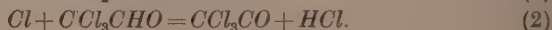
Die Reaktionsgeschwindigkeit wird in quantitativer Weise durch die Gleichung

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k[J_{abs.}]^{1/2}[Cl_2]^1$$

beschrieben. Die Chloralkonzentration, der Gesamtdruck und die Reaktionsprodukte sind also ohne Einfluß auf die Reaktion.

Es mag zunächst erstaunlich erscheinen, daß das gebildete Kohlenoxyd nicht in merklicher Weise hemmt. Tatsächlich ist es so, daß nach Ende der eigentlichen Reaktion des Chlorals eine im Vergleich zu dieser langsame Druckabnahme einsetzt, die sicherlich durch die Bildung von Phosgen bedingt ist. Die Reaktion der *Cl*-Atome mit Chloral ist jedoch zu schnell gegenüber der *COCl*<sub>2</sub>-Bildung, als daß bei den vorliegenden Konzentrationsverhältnissen eine *CO*-Hemmung in Erscheinung treten könnte.

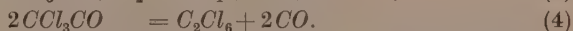
Es handelt sich nun darum, ein Reaktionsschema aufzustellen, das zwanglos alle experimentellen Befunde zu deuten vermag. Die Reaktionen (1) und (2), nämlich (1) die Bildung der Chloratome nach Lichtabsorption und (2) die Reaktion der *Cl*-Atome mit dem Chloral unter Bildung eines Radikals, liegen fest.



Es muß nunmehr noch die Reaktion, die zur  $CCl_4$ -Bildung unter Rücklieferung eines Kettenträgers führt, und der Kettenabbruch gefunden werden.

Aus der Form der Geschwindigkeitsgleichung, nämlich dem Ausdruck  $J_{\text{abs.}}^{1/2}$ , folgt zunächst, daß der Kettenabbruch in bezug auf den Kettenträger bimolekular sein muß, ferner dürfen  $Cl$ -Atome nur nach (2) reagieren, also an keiner weiteren Reaktion teilnehmen; im anderen Falle müßte nämlich die  $CCl_3CHO$ -Konzentration in der Geschwindigkeitsgleichung auftreten.

Es gibt nun folgende zwei Mechanismen, die beide diesen Bedingungen genügen:



Die beiden Mechanismen unterscheiden sich darin, daß im Fall a) das Radikal  $CCl_3$  als neues Zwischenprodukt erscheint und weiterreagiert, während im Fall b) lediglich das Acetylradikal  $CCl_3CO$  und seine Reaktionen auftreten.

Es ist nun möglich auf Grund früherer bei anderen Reaktionen gewonnener Erkenntnisse und auf Grund von Beobachtungen bei der sensibilisierten Oxydation des Chlorals zwischen den beiden Mechanismen zu entscheiden, und zwar zugunsten von b). Von SCHUMACHER und WOLFF<sup>1)</sup> konnte nämlich gelegentlich einer Untersuchung über die photochemische  $CCl_4$ -Bildung aus  $CHCl_3$  und  $Cl_2$  gezeigt werden, daß die Reaktion



langsam ist im Vergleich mit der Reaktion



Man müßte also im Schema a) Reaktion (5') durch (6') ersetzen. Tut man dies, so erhält man aber eine andere Geschwindigkeitsgleichung wie die experimentell gefundene.

Die Beobachtungen bei der sensibilisierten Oxydation des Chlorals — über diese Reaktion soll in Kürze berichtet werden — zeigen ferner an, daß die Reaktion nicht über  $CCl_3$ -Radikale verläuft. Beide Tatsachen führen dazu das Schema a) auszuschließen.

<sup>1)</sup> H.-J. SCHUMACHER und K. WOLFF, Z. physik. Chem. (B) 25 (1934) 161.

Mit dem Schema b) kann man alle experimentellen Ergebnisse ohne jede Zusatzannahme erklären.

Es ist ohne weiteres verständlich, daß das nach (4) gebildete  $C_2Cl_6$  nicht nachgewiesen wurde. Infolge der großen Kettenlänge ist die  $C_2Cl_6$ -Menge um mehrere Größenordnungen kleiner als die des  $CCl_4$ .

Aus dem aus den Gleichungen (1), (2), (3) und (4) bestehenden Reaktionsschema erhält man als Geschwindigkeitsgleichung den Ausdruck:

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = \frac{k_3}{k_4^{1/2}} [J_{abs.}]^{1/2} [Cl_2], \quad (I)$$

der mit dem experimentell gefundenen übereinstimmt, wenn man  $k_3/k_4^{1/2} = k$  setzt.

Aus dem Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion erhält man für die scheinbare Aktivierungsenergie  $q$  der Gesamtreaktion den Wert 5.4 kcal. Aus Gleichung (I) folgt, daß  $q = q_3 - \frac{1}{2}q_4$ . Die Aktivierungsenergie von Reaktion (3) beträgt also im Minimum  $q_3 = 5.4$  kcal. Da andererseits (4) als bimolekulare Reaktion zweier Radikale eine an sich kleine Aktivierungsenergie, etwa 1 bis 2 kcal, haben wird, so kann mit großer Sicherheit geschlossen werden, daß  $q_3$  etwa 6 kcal beträgt.  $q_2$  muß ebenfalls sehr klein sein; denn anderenfalls sollte man eine Beteiligung der  $Cl$ -Atome am Kettenabbruch erwarten, und zwar bei der geringen Lichtintensität höchst wahrscheinlich durch Diffusion an die Wand. Eine ganz rohe Schätzung läßt  $q_2 < 6$  kcal erwarten.

Als Resultat erhält man also  $q_2 < 6$  kcal;  $q_3 \approx 6$  kcal;  $q_4 \sim 1$  bis 2 kcal (Schätzung).

Interessant ist, daß bei der Versuchstemperatur der Zerfall des  $CCl_3CO$ -Radikals noch in bimolekularer Reaktion erfolgt. Es läßt sich aus dieser Tatsache ausrechnen, daß die Aktivierungsenergie des unimolekularen Zerfalls größer als 22 kcal sein muß.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns in großzügiger Weise unterstützt hat, sind wir zu großem Danke verpflichtet.

Der eine von uns, W. A. ALEXANDER, dankt dem Quebec Provincial Government für die Gewährung eines Stipendiums, das ihm den Aufenthalt in Frankfurt a. M. und die Durchführung der Arbeit ermöglichte.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.



# Über die Verzögerung von Umordnungen zwischen gewöhnlichen und kristallinen Flüssigkeiten sowie zwischen deren Typen untereinander.

Von

Conrad Weygand und Rudolf Gabler.

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 39.)

Es wird die Frage nach der Unterkühlbarkeit gewöhnlicher in bezug auf kristalline Flüssigkeiten und die der Unterschreitung von Umwandlungstemperaturen zwischen verschiedenen kristallin-flüssigen Formtypen experimentell im positiven Sinne beantwortet.

Die Stoffe gehen im allgemeinen mit sinkender Temperatur von niederen zu höheren Ordnungen über. Das vollzieht sich fast nie ohne Verzögerung, mit anderen Worten, die Umwandlungstemperaturen (Taupunkt, Erstarrungspunkt, Umwandlungspunkt) sind zwar beliebig scharf definierbar, lassen sich aber meist mehr oder weniger unterschreiten. Zur Erklärung dient die Annahme, daß derartige Ordnungsvorgänge erst an Phasengrenzen mit definierter Geschwindigkeit ablaufen, daß aber das erstmalige Auftreten einer Phasengrenze, also eines Kondensations- oder Kristallisationskeimes, von unbekannten, atomaren oder molekularen Geschehnissen abhängt und im Prinzip beliebig lange auf sich warten lassen kann.

Es gibt jedoch Ordnungsvorgänge, die anscheinend ohne meßbare Verzögerung einsetzen. Hierfür können zwei ganz verschiedenartige Gründe bestimmend sein; entweder nämlich, es ist die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung sehr groß, oder aber, der Ordnungsvorgang bedarf keiner Initialwirkung, also keiner Keime.

Während für die klassischen Erscheinungsformen des Gases, der Flüssigkeit und des Kristalls die Dinge einigermaßen klarliegen, stand die Antwort für diejenigen Ordnungsvorgänge, an denen kristalline Flüssigkeiten beteiligt sind, in einigen Punkten noch aus.

Die Unterkühlbarkeit der kristallinen Flüssigkeiten (kr. Fl.) in bezug auf kristallin-feste Formen war bekannt. Die Keimbildung in kr. Fl. verläuft also grundsätzlich nicht anders als in gewöhnlichen.

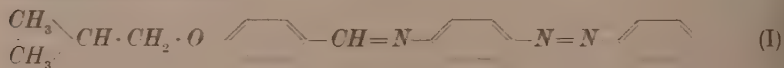
Allem Anschein nach bedarf jedoch der Übergang von der gewöhnlichen zur kristallinen Flüssigkeit keiner eigentlichen Keimwirkung, wenigstens nicht einer solchen, wie sie beim Übergang zum festen Kristall beobachtet wird. Kr. Fl. erscheinen aus der isotropen Schmelze, soviel man<sup>1)</sup> bisher wußte, pünktlich beim „Trübungspunkt“, sie verschwinden ebenso pünktlich temperaturnach aufwärts beim „Klärpunkt“, welche beiden für reine Stoffe ebensogut zusammenfallen, wie Erstarrungs- und Schmelztemperatur.

Allerdings vollendet sich bei näherem Zusehen der Aufbau einer kr.-fl. Formation nur innerhalb eines kleinen, doch endlichen Temperaturintervalls: Anfang bzw. Ende der Erscheinung aber sind mit so hoher Präzision definiert, daß Klärpunkte reiner Substanzen sich nach unseren Erfahrungen zur Kontrolle von Thermometern noch besser eignen als Schmelzpunkte.

Diese unausgesprochenenmaßen überall anerkannte, aber in ihrer Problematik nicht besonders beachtete Erscheinung des Ausbleibens der Unterkühlbarkeit bei dem besprochenen Ordnungsvorgang fanden wir zunächst an vielen kr.-fl. auftretenden Substanzen bestätigt, die uns von D. VORLÄNDER zur Nachprüfung überlassen wurden, wofür wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen möchten.

Es ist uns nun aber gelungen, eine Substanz aufzufinden, deren optisch isotrope Schmelze sich in bezug auf eine kr.-fl. Form von typischem *Pl*-Charakter (nematisch) eindeutig und um praktisch beliebige Beträge unterkühlen läßt, ohne daß deshalb temperaturaufwärts der Klärpunkt weniger scharf wäre als in anderen Fällen.

Es handelt sich um das *p*-Isobutoxy-benzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzol (I), das einen Schmelzpunkt von 106° und bei langsamem Abkühlen einen Trübungspunkt von 22° zeigt. Kühlt man aber die amorph aufgeschmolzene Substanz schnell auf 0° ab, so bleibt sie bei dieser Temperatur tagelang optisch klar und isotrop, solange nicht Keime der festen Modifikation auftreten, was indessen nur sehr selten freiwillig vorkommt.



<sup>1)</sup> Z. B.: D. VORLÄNDER, Z. Kristallogr. **97** (1937) 490.

Doch schon bei  $+8^\circ$ , in schmelzendem Dioxan, wird die Schmelze nach einigen Stunden kr.-fl.-trübe; das gleiche beobachtet man bei  $16^\circ$  in wenigen Minuten, und bei  $22^\circ$  verschwindet die kr.-fl. Formation in normaler Weise.

Welche Gründe für dieses ungewöhnliche, wenn auch nach dem obigen keineswegs unerwartete Verhalten maßgebend sind, ergibt sich aus dem Vergleich dieser Substanz mit ihren beiden Nachbarhomologen, der Isopropoxyverbindung  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{CH} \cdot \text{O} - \dots \\ \text{CH}_3 / \end{array}$  und der Isopentoxyverbindung  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \dots \\ \text{CH}_3 / \end{array}$  in aller Klarheit.

Das Isopropoxyhomologe ist auf keinerlei Weise kr.-fl. zu erhalten, das Isopentoxyhomologe dagegen wird, unter den gleichen Bedingungen nach dem amorphen Aufschmelzen abgekühlt wie das Isobutoxyhomologe (I), unweigerlich kr.-fl. und zeigt einen Klärpunkt von  $78^\circ$ , es handelt sich wieder um eine *Pl*-Form.

Es ist auffällig, daß alle drei Homologen bei Zimmertemperatur bereits außerordentlich zäh, fast lackartig sind, wenn sie sich im bezüglich der kristallin-festen Formen unterkühlten, sei es im amorphen, sei es im kr.-fl. Zustand befinden. Es lag daher nahe zu vermuten, daß die Ordnung, die Parallelisierung der Moleküle, beim Isobutoxyhomologen deshalb verhindert würde, weil seine Trübungstemperatur gerade in das Gebiet stark ansteigender Viscosität fällt: beim schnellen Durchschreiten dieses Temperaturgebietes steigt offenbar die Viscosität so rasch an, daß um  $0^\circ$  der amorphe Zustand bereits vollkommen eingefroren ist. Oberhalb von  $0^\circ$  ist die Herstellung der vollständigen kr.-fl. Ordnung dann ein Zeitphänomen; es wäre durchaus möglich, für jede Temperatur bis zum Klärpunkt eine Ordnungsgeschwindigkeit zu bestimmen, indem etwa das Anwachsen der Trübung bis zum Maximum als Maß genommen würde.

Diese Vermutung über einen Zusammenhang zwischen Viscosität und Unterkühlbarkeit ließ sich nachprüfen. Während die Isobutoxyverbindung noch kr.-fl. erhalten werden kann, ist das bei der um eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe ärmeren Isopropoxyverbindung, wie schon erwähnt, nicht mehr möglich, obwohl sich auch hier die amorphe Schmelze bezüglich der kristallin-festen Form gut unterkühlen läßt.

Es war daher zu vermuten, daß der „verkappte“ Klärpunkt dieser Substanz tiefer liegen würde, als der der Isobutoxyverbin-

dung, daß er somit in das Gebiet einer bereits zu hohen Viscosität der amorphen Schmelze fallen und also praktisch überhaupt an der reinen Substanz nicht mehr zu beobachten sein würde.

Das ist in der Tat der Fall, denn aus dem Mischdiagramm der Isopropoxy- mit der Isopentoxyverbindung (Fig. 1) wird der Klärpunkt der ersteren zu  $11^\circ$  extrapoliert.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß man die Zahl der in entsprechender Weise unterkühlbaren Substanzen beliebig vermehren könnte. Wichtig ist, nachdem die Tatsache einmal feststeht, daß man beim Ausbleiben von kr.-fl. Formen künftig auch auf diesen Umstand zu achten haben wird.

Hiernach erhebt sich die weitere Frage, ob man ebenso beim Übergang von der einen kr.-fl. Ordnung (*Pl*) zur anderen (*Bz*, smektisch) Verzögerungen feststellen kann. Auch hierzu war kein Beispiel bekannt.

*Bz*-Formen waren früher vornehmlich bei Substanzen von bestimmtem Molekülbau gefunden worden; unsere<sup>1)</sup> Untersuchungen über die kr.-fl. Eigenschaften in homologen Reihen haben aber, wie ganz neuerdings durch die Arbeiten von M. G. BENNETT und B. JONES<sup>2)</sup> in der schönsten Weise bestätigt wird, ergeben, daß das Nichtauftreten von

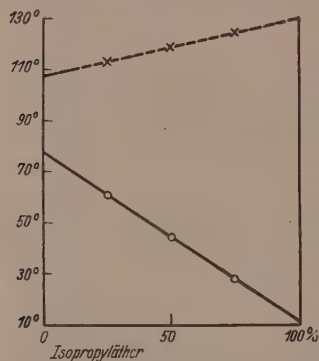


Fig. 1. Mischdiagramm des Systems Isopropoxy-Isopentoxy-1-Benzalaminonaphthalin-4-azobenzol.

○ — Klärlinie der kr.-fl. *Pl*-Formen.  
 -- × -- Schmelzlinie der kr.-festen Formen.

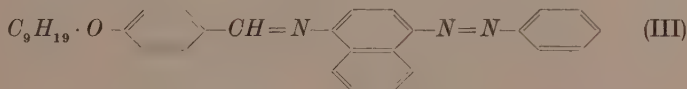
*Bz*-Formen bei den niederen Gliedern in homologen Reihen ganz andere Gründe hat. Daher erscheint es jetzt besonders merkwürdig, daß man bei Naphthalinderivaten bisher niemals *Bz*-Formen beobachten konnte, was uns ebensowenig wie D. VORLÄNDER gelingen wollte.

Unsere Beobachtungen über den gesetzmäßigen Gang von Klär- und Umwandlungstemperaturen in homologen Reihen erlauben aber gewisse Prognosen über die ungefähre Lage dieser Temperaturen

<sup>1)</sup> C. WEYGAND und R. GABLER, J. prakt. Chem. 151, 216. Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 2399. Naturwiss. 27 (1939) 28. <sup>2)</sup> M. G. BENNETT und B. JONES, J. chem. Soc. London 1939, 420.

auch in solchen Fällen, wo die betreffenden Formen selbst nicht beobachtbar sind.

So treten am *p-n*-Nonoxybenzal-1-aminobenzol-4-azobenzol (II), das bei 107° bis 108° schmilzt, zwei kr.-fl. Formen auf. Die eine davon



besitzt *Pl*-Charakter und klärt sich bei 162°, die andere erscheint temperaturabwärts bei 155·5° und ist als typische *Bz*-Form anzusprechen. Das strukturanaloge *p-n*-Nonoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzol (III) dagegen, ist zwar kristallin-fest-dimorph (Smp. 76° und 91°), zeigt aber nur eine kr.-fl. Form von *Pl*-Charakter mit einem Klärpunkt von 92°. Diese ist bezüglich der kristallin-festen Formen gut unterkühlbar, sie wird temperaturabwärts bald sehr zäh, zeigt aber weiterhin keine Veränderung.

Wir stellten zunächst fest, daß die beiden Substanzen (II) und (III) bezüglich der stabilen, festen, und bezüglich der beiderseitigen kr.-fl. *Pl*-Formen unbegrenzt isomorph mischbar sind, wie aus dem Diagramm (Fig. 2) hervorgeht. Aber auch die Umwandlungspunkte der kr.-fl. Gemische von (II) und (III) bezüglich des Überganges *Pl* → *Bz* liegen auf einer Geraden, die sich bis zu einem Gehalt von 75% der Naphthalinverbindung verfolgen läßt und deren Richtung zu einem verkappten Umwandlungspunkt der reinen Naphthalinverbindung (III) bei 35° führt. Das entspricht durchaus der Erwartung, indem durch die Anellierung des zweiten Benzolringes beim Naphthalinderivat sowohl Klär- wie Umwandlungspunkt im Vergleich zum analogen Benzolderivat gesenkt werden.

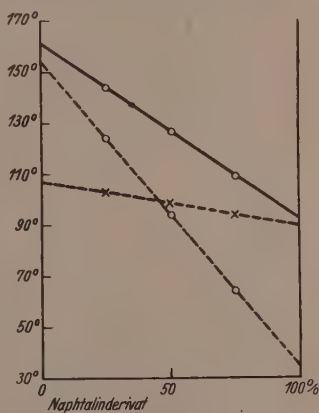


Fig. 2. Mischdiagramm des Systems *n*-Nonoxybenzal-1-aminonaphthalin-4-azobenzol, *n*-Nonoxybenzal-1-aminobenzol-4-azobenzol.

- Klärlinie der kr.-fl. *Pl*-Formen.
- Umwandlungslinie der kr.-fl. *Bz*-Formen.
- ×--- Schmelzlinie der stabilen kr.-festen Formen.



Bei 35° aber ist die kr.-fl. *Pl*-Formation dieser Substanz offenbar längst viel zu zäh, als daß die Umordnung noch zustandekommen könnte, mit anderen Worten. die *Pl*-Ordnung ist unverrückbar eingefroren.

Damit ist erwiesen, daß sowohl Klärpunkte von *Pl*-Formen wie Umwandlungspunkte *Pl/Bz* dann vorübergehend oder dauernd unterschritten werden können, wenn die innere Reibung in den Ursprungsformationen (isotrop-flüssig bzw. kr.-fl.) in der Nähe der Umordnungstemperaturen zu groß wird. Höchstwahrscheinlich wird man bei einiger Aufmerksamkeit bald auch einen Fall finden können, indem eine isotrope Schmelze sich bezüglich einer *Bz*-Form unterkühlen läßt; prinzipiell Neues würde das nicht mehr bedeuten.

Die präparativen Einzelheiten werden demnächst im Journal für praktische Chemie veröffentlicht. vgl. auch die Dissertation von R. GABLER, Leipzig 1939.

### Berichtigung

zu der Arbeit

„Die Absorptionsspektren des Permanganat-, Chromat-, Vanadat- und Manganations in Kristallen“

von J. TELTOW, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 198.

Durch ein Versehen sind in der Arbeit die Druckstöcke der Fig. 1 und 6 vertauscht worden. Es zeigt also Fig. 1 (S. 200) die Photometerkurve des Bandensystems I des Chromations, während Fig. 6 (S. 206) das Bandensystem III des Permanganations darstellt.

### An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag  
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.

Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.

Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

D.-A. II. Vj. 39. 1200.

## Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmetalischen Legierungen. IV<sup>1)</sup>.

### Elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft des $\alpha$ -Schwefelsilbers.

Von

H. Reinhold und Karl Schmitt<sup>2)</sup>.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 6. 39.)

I. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Schwefeldruck (Leitfähigkeits-Isothermen) und von der Temperatur (Leitfähigkeits-Isobaren). — II. Die Abhängigkeit des Gehaltes an überschüssigem Schwefel vom Schwefeldruck (Absorptions-Isothermen) und von der Temperatur (Absorptions-Isobaren). — III. Thermokraftmessungen. — IV. Diskussion der Versuchsergebnisse. 1. Die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Thermokraft. 2. Die Beziehung zwischen Leitfähigkeit, Überschußkonzentration des Schwefels und Schwefeldruck. 3. Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit.

Die meisten elektronisch leitenden Halbleiter besitzen ein elektrisches Leitvermögen, das durch geringe Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung bedingt ist, und mit dieser stark variiert. Eine Zunahme der Leitfähigkeit, oft um viele Zehnerpotenzen, wird z. B. beobachtet bei Überschuß der negativen Komponenten in folgenden Verbindungen<sup>3)</sup>:  $CuCl$ ,  $CuBr$ ,  $CuI$ ,  $Cu_2O$ ,  $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ,  $Cu_2Te$ ,  $NiO$ ,  $CoO$ ,  $FeO$ . In allen diesen Fällen ist bei Aufnahme der negativen Komponente im Überschuß (das ist gleichbedeutend mit einem entsprechenden Metalldefizit) Übergang des Metalls in eine höhere Oxydationsstufe möglich. Im Sinne der Fehlordnungstheorie ist aus der Zunahme der Leitfähigkeit dieser Halbleiter auf Elektronendefektleitung zu schließen.

Weniger zahlreich sind die Fälle, bei denen bei Aufnahme der negativen Komponente über die normale Zusammensetzung eine Verminderung der Leitfähigkeit beobachtet wird. So nimmt nach

<sup>1)</sup> Vgl. H. REINHOLD und H. MÖHRING, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 221 (= loc. cit. I). H. REINHOLD und H. SEIDEL, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 245 (= loc. cit. II). H. REINHOLD und H. BRÄUNINGER, Z. physik. Chem. (B) **41** (1939) 197 (= loc. cit. III). <sup>2)</sup> D 26. <sup>3)</sup> Literaturübersicht bis 1933 vgl. C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 181. Zahlreiche weitere Arbeiten in Z. physik. Chem., vgl. auch Anmerkung 1.

C. WAGNER<sup>1)</sup> die Leitfähigkeit des  $\text{ZnO}$  und des  $\text{CdO}$  mit steigendem Sauerstoffdruck der umgebenden Atmosphäre ab. Hieraus wird auf Elektronenüberschußleitung der Halbleiter geschlossen.

Auch die elektrische Leitfähigkeit des Schwefelsilbers kann durch Variation des Schwefelpartialdruckes der umgebenden Atmosphäre um 1 bis 2 Zehnerpotenzen variiert werden, und zwar nimmt die Leitfähigkeit mit steigendem Partialdruck des Schwefels ab. Dies gilt sowohl für die oberhalb  $179^\circ\text{C}$  beständige reguläre  $\alpha$ -Modifikation<sup>2)</sup> als auch für die hexagonale Tieftemperatur-( $\beta$ -)Modifikation<sup>3)</sup>. Befreit man das Schwefelsilber von überschüssigem Schwefel — durch Erhitzen im Vakuum in Gegenwart von überschüssigem Silber,

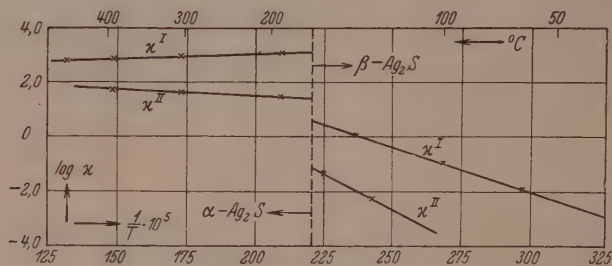


Fig. 1. Spezifische Leitfähigkeit des  $\alpha$ -( $\beta$ )- $\text{Ag}_2\text{S}$ .

$\kappa^I$ : schwefelfreies  $\text{Ag}_2\text{S}$ ;  $\kappa^{II}$ : mit Schwefel vom Sättigungsdruck im Gleichgewicht stehendes  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

oder durch Überleiten eines indifferenten Gaststroms bei Temperaturen oberhalb  $350^\circ\text{C}$  — so erhält man obere Grenzwerte der Leitfähigkeit. Diese sind, unabhängig von der Temperatur, bei der die Entschwefelung vorgenommen wurde, sehr genau reproduzierbar und müssen daher als Eigenleitfähigkeit des schwefelfreien Schwefelsilbers angesehen werden. Der Temperaturkoeffizient dieser Grenzleitfähigkeit ist negativ (metallisch). In Gegenwart von gesättigtem Schwefeldampf erhält man ebenso genau reproduzierbare untere Grenzwerte der Leitfähigkeit. Hierbei ist es gleichgültig, ob der Leitfähigkeitskörper in flüssigem Schwefel eintaucht oder ob er mit dampfförmigem, mit flüssigem Schwefel im Gleichgewicht befindlichem Schwefel in

<sup>1)</sup> C. WAGNER und H. H. BAUMBACH, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 199. Vgl. auch W. MEYER, Z. Physik 85 (1933) 278. <sup>2)</sup> C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. Elektrochem. 37 (1931) 589. <sup>3)</sup> H. REINHOLD und H. MÖHRING, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 178.

Berührung steht. Die beiden Grenzkurven der spezifischen Leitfähigkeit des  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Schwefelsilbers sind in Fig. 1 eingezeichnet.

Aufgabe der nachfolgend mitgeteilten Untersuchungen war es, das Gebiet zwischen den beiden Grenzkurven zu erfassen, d. h. die spezifische Leitfähigkeit des Schwefelsilbers bei konstanter Temperatur und wechselndem Schwefeldruck (Leitfähigkeits-Isothermen) bzw. bei konstantem Schwefeldruck und wechselnder Temperatur (Leitfähigkeits-Isobaren) zu messen. Da im Sinne der Fehlordnungstheorie der Leitfähigkeit von Halbleitern weniger die Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Partialdruck des Schwefels als die von der Konzentration des Schwefelsilbers an überschüssigem Schwefel von Interesse ist, so wurde ferner die Absorption des Schwefels durch Schwefelsilber, gleichfalls in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Partialdruck des Schwefels untersucht. Schließlich wurde die Thermokraft der Thermoketten  $Pt/\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , bei konstanten Schwefeldrucken gemessen. Im Gegensatz zu den früher untersuchten halbmimetallischen Legierungen ( $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Te}$ , vgl. loc. cit. I, II, III) sind die einzelnen Meßgrößen (Leitfähigkeit und Thermokraft) von der Art der thermischen Vorbehandlung vollkommen unabhängig; sie beziehen sich daher jeweils, ohne daß besondere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich sind, auf im thermischen Gleichgewicht befindliches Material. Da ferner die gemessenen Werte ungewöhnlich genau reproduzierbar sind, so stellen die Ergebnisse dieser Untersuchungen ein besonders wertvolles Material zur Prüfung der aus der Elektronentheorie folgenden Beziehung zwischen Thermokraft und Leitfähigkeit, sowie der aus der Fehlordnungstheorie folgenden Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Konzentration bzw. Partialdruck des Schwefels dar.

In einer unmittelbar folgenden Arbeit wird über einen bei den Leitfähigkeitsmessungen gefundenen Effekt berichtet, der in Beziehung zur thermischen Dissoziation des Schwefeldampfes steht. Es wird gezeigt, wie dieser neue Effekt benutzt werden kann, um die Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes durch Bestimmung der Leitfähigkeit des Schwefelsilbers zu messen.

Es wurden unter anderen folgende Symbole verwendet:

$T_{\text{Ag}_2\text{S}}$  = absolute Temperatur des Leitfähigkeitskörpers ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ).

$T_{\text{S}}$  = absolute Temperatur des (festen oder flüssigen) Schwefels.

$T_{\text{S}}^*$  = Schmelztemperatur des Schwefels.

$p_{\text{S}}$  = Gleichgewichtsdruck des Schwefels bei der Temperatur  $T_{\text{S}}$  in Millimeter Hg.

$c_{TAg_2S}^S$  = Überschußkonzentration des Schwefels im  $Ag_2S$  bei konstanter Temperatur des  $Ag_2S$ , gemessen im Absorptionsgefäß ohne Kapillare (Absorptions-Isotherme).

$c_{TAg_2S}^{*S}$  = dasselbe gemessen im Absorptionsgefäß mit Kapillare.

$c_{pS}^S$  = Überschußkonzentration des Schwefels im  $Ag_2S$  bei konstantem Schwefeldruck (Absorptions-Isobare).

$\kappa_{TAg_2S}^{Ag_2S}$  = Leitfähigkeit des  $Ag_2S$  bei konstanter Temperatur des Leitfähigkeitskörpers (Leitfähigkeits-Isotherme).

$\kappa_{TS}^{Ag_2S}$ ;  $\kappa_{pS}^{Ag_2S}$  = Leitfähigkeit des  $Ag_2S$  bei konstanter Temperatur bzw. konstantem Druck des Schwefels (Leitfähigkeits-Isobare).

$\kappa_{cS}^{Ag_2S}$  = Leitfähigkeit des  $Ag_2S$  bei konstanter Überschußkonzentration des Schwefels.

### I. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Schwefeldruck (Leitfähigkeits-Isothermen) und von der Temperatur (Leitfähigkeits-Isobaren).

Zu den Leitfähigkeitsmessungen wurden Schwefelsilberdrähte benutzt, die dadurch hergestellt wurden, daß an Platinelektroden angeschmolzene Silberdrähte von 40 cm Länge und 1 mm Durchmesser in flüssigen Schwefel von etwa 200° C eingetaucht wurden. Man erhält auf diese Weise, wie früher beschrieben, kompakte, von Hohlräumen freie  $Ag_2S$ -Drähte von sehr gut reproduzierbarer Leitfähigkeit. Um jedoch von gelegentlichen, die Widerstandskapazität ändernden Unregelmäßigkeiten bei der Sulfurierung der Drähte vollkommen unabhängig zu sein, wurde in folgender Weise vorgegangen: Es wurde eine ganze Anzahl von Silberdrähten gleicher Länge und gleichen Querschnittes in der angegebenen Weise hergestellt und bei 300° C gemessen. Hierbei betrug der Schwefeldruck, mit dem die Drähte im Gleichgewicht waren,  $\sim 2$  mm Hg entsprechend  $t_S = 200^\circ$  C. Aus den gut übereinstimmenden Widerstandswerten wurde der Mittelwert gebildet. Hieraus wurde, unter Berücksichtigung der bei der Sulfurierung eintretenden Volumänderung senkrecht zur Längsachse der Drähte, die spezifische Leitfähigkeit nach folgender Gleichung berechnet<sup>1)</sup>:

$$\kappa_{TAg_2S}^{Ag_2S} = \frac{1}{W_{Ag_2S}} \cdot \frac{l_{Ag}}{r_{Ag}^3 \cdot \pi} \cdot \frac{V_{Ag}}{\frac{1}{2} V_{Ag_2S}} \quad (1)$$

( $l_{Ag}$  und  $r_{Ag}$  = Länge und Radius des Silberdrahtes,  $V$  = Atom- bzw. Molvolumen, berechnet mit  $d_{Ag} = 10.47$  bzw.  $d_{Ag_2S} = 7.24$ . Die Änderung der Dichte mit der Temperatur wurde vernachlässigt.) Der

<sup>1)</sup> Vgl. K. FISCHBECK, Z. anorg. allg. Chem. 181 (1929) 372. C. TUBANDT und H. REINHOLD, Z. Elektrochem. 37 (1931) 589.



zur Eichung verwendete Wert der spezifischen Leitfähigkeit für  $T_{Ag_2S} = 300^\circ \text{C}$  und  $t_s = 200^\circ \text{C}$  ( $p_s \approx 2 \text{ mm Hg}$ ) betrug  $53.2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Für jeden neuhergestellten Draht konnte nun aus dem unter den gleichen Versuchsbedingungen gemessenen Widerstand und der nunmehr bekannten spezifischen Leitfähigkeit die „Widerstandskapazität“ berechnet, der Leitfähigkeitskörper also „geeicht“ werden.

Die unter beliebigen äußeren Bedingungen gemessenen Leitfähigkeitswerte sind daher auf Grund dieser Eichung miteinander streng vergleichbar, während die Absolutwerte nicht genauer sind als der zur Eichung des Leitfähigkeitskörpers verwendete Bezugswert der Leitfähigkeit. Die Dimensionen des Schwefelsilberdrahtes wurden so gewählt, daß die Widerstände in einer WHEATSTONEschen Brückenschaltung mit Wechselstrom und Telefon gemessen werden konnten.

Das Leitfähigkeitsgefäß (vgl. die unmittelbar folgende Arbeit, Fig. 5), in das der bereits formierte Leitfähigkeitskörper eingeschmolzen war, und das in seinem unteren Teil mit mehrfach sublimiertem Schwefel beschickt war, wurde mit einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe evakuiert und abgeschmolzen. Mit Hilfe zweier elektrischer Öfen konnten die beiden den Schwefel bzw. den Leitfähigkeitskörper enthaltenden Räume des Leitfähigkeitsgefäßes unabhängig voneinander erhitzt werden. Bei Temperaturen des Schwefelraumes unterhalb  $100^\circ \text{C}$  wurden statt des elektrischen Ofens Wasserbäder, Kältemischungen, Trockeneismischungen und flüssige Luft verwendet. Durch die Schwefeltemperatur ist ein bestimmter Partialdruck des Schwefels im Leitfähigkeitsgefäß definiert. Es wurden sowohl Isothermen der Leitfähigkeit [ $\kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} \cdot f(T_{Ag_2S})$ ] als auch Isothermen der Leitfähigkeit [ $\kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} \cdot f(T_s)$  bzw.  $\kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} \cdot f(p_s)$ ] gemessen. Hierbei waren Schwefelraum und Leitfähigkeitsraum durch eine etwa 3 mm weite und 80 mm lange Kapillare voneinander getrennt. (Die Bedeutung dieser Kapillare wird in der unmittelbar folgenden Arbeit klärt.) Vor Beginn jeder Versuchsreihe wurde bei kaltem Schwefelraum der Leitfähigkeitsraum auf etwa  $400^\circ$  bis  $450^\circ \text{C}$  erhitzt, um den Leitfähigkeitskörper von überschüssigem Schwefel zu befreien.

Das Ergebnis der Messungen ist in den Fig. 2, 3 und 5 graphisch dargestellt. Es ergibt sich folgendes:

1. Leitfähigkeits-Isothermen: Trägt man den Logarithmus der Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur des Leitfähigkeitskörpers als Funktion der reziproken absoluten Temperatur des Schwefels auf (vgl. Fig. 2), so erhält man eine Schar von Geraden, deren

Richtung bei der Schmelztemperatur des Schwefels sich ändert. Die Richtungsänderung der Leitfähigkeits-Isothermen entspricht (vgl. weiter unten) der Richtungsänderung der Dampfdruckkurve des

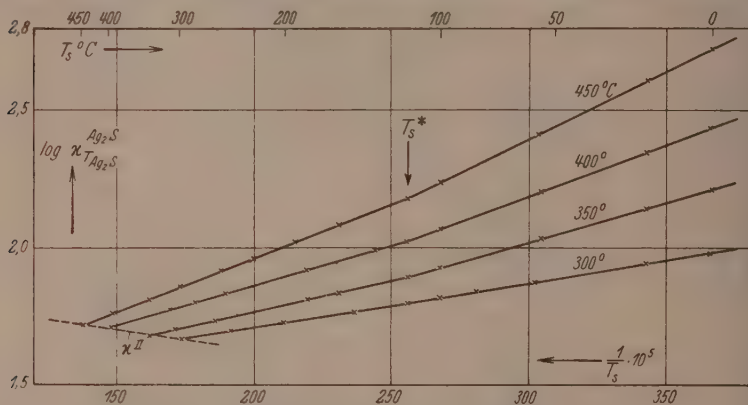


Fig. 2. Leitfähigkeits-Isothermen:  $\log \kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(1/T_S)$ .

Kurve  $\kappa^{II}$  entspricht der Kurve in Fig. 1.

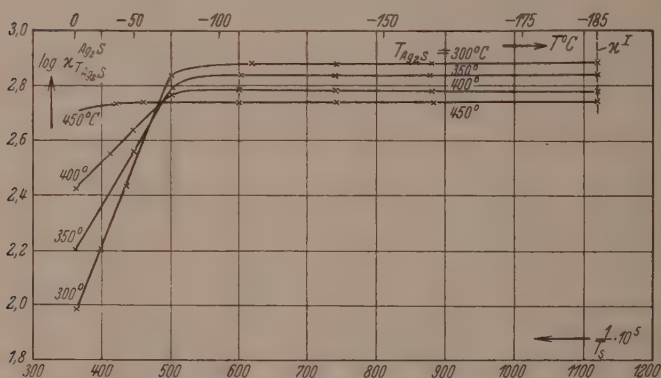


Fig. 2a. Leitfähigkeits-Isothermen:  $\log \kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(1/T_S)$ .

Kurve  $\kappa^I$  entspricht der Kurve in Fig. 1.

Schwefels am Schmelzpunkt. Es ist sehr bemerkenswert, daß die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers noch in vollkommen reproduzierbarer Weise auf die geringen Schwefeldrucke reagiert, die einer Temperatur von etwa  $-70^\circ C$  entsprechen. Erst bei noch tieferen Temperaturen wird die Leitfähigkeit von der Temperatur bzw. dem

zugehörigen Partialdruck des Schwefels unabhängig (vgl. Fig. 2a). Der dann erreichte obere Grenzwert der Leitfähigkeit entspricht dem in Fig. 1 mit  $\kappa^I$  bezeichneten Wert des schwefelfreien Schwefelsilbers. Auch die dem Sättigungswert des Schwefels bei der Temperatur der einzelnen Isothermen entsprechende Leitfähigkeitskurve ist in Fig. 2 mit eingezeichnet worden (vgl.  $\kappa^{II}$ ). Sie entspricht sehr genau der in Fig. 1 eingezeichneten unteren Grenzkurve der Leitfähigkeit  $\kappa^{II}$ . Die Feststellung, daß die Leitfähigkeits-Isothermen sich bei tiefen Temperaturen schneiden (vgl. Fig. 2a) entspricht der früheren Beobachtung, daß die Leitfähigkeit des schwefelfreien  $\alpha$ -Schwefelsilbers (vgl. Fig. 1:  $\kappa^I$ ) und die Leitfähigkeit des mit gesättigtem Schwefeldampf im Gleichgewicht befindlichen Schwefelsilber (vgl. Fig. 1:  $\kappa^{II}$ ) entgegengesetzte Temperaturkoeffizienten besitzen.

Zur Darstellung der Leitfähigkeits-Isothermen wurden empirische Gleichungen von der allgemeinen Form:

$$\kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = A \cdot e^{-B/T_S} \quad (2)$$

verwendet.

Die Zahlenwerte der Konstanten sind in der Tabelle 1 aufgezzeichnet. Die in Fig. 2 eingezeichneten Kurven sind mit diesen Konstanten berechnet worden. Sie stellen die experimentell gefundenen Werte (durch  $\times$  bezeichnet) mit großer Genauigkeit dar. Die unter I aufgeführten Konstanten beziehen sich auf flüssigen Schwefel ( $T_S > T_S^*$ ), die unter II aufgeführten Konstanten auf das Temperaturgebiet des festen Schwefels ( $T_S < T_S^*$ ).

Tabelle 1. Leitfähigkeits-Isothermen:  $\kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = A \cdot e^{-B/T_S}$ .

$T_{Ag_2S} \text{ } ^\circ \text{C}$	I: $T_S > T_S^*$		II: $T_S < T_S^*$	
	A	B	A	B
300	26	340	23	390
350	20	520	15	660
400	19	660	12	850
450	19	710	9	1120

Es ist naheliegend, in der Funktion:  $\log \kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(1/T_S)$  die Variable  $T_S$  durch den Partialdruck des Schwefels ( $p_S$ ) zu ersetzen. Entsprechend der aus der Dampfdruckkurve folgenden Beziehung:  $\log p_S = f(1/T_S)$  ergibt sich dann die Beziehung:  $\log \kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(\log p_S)$ . Trägt man entsprechend dieser Beziehung die Meßergebnisse graphisch auf, so erhält man (vgl. Fig. 3) gerade Linien, die bemerkenswerter-

weise am Schmelzpunkt des Schwefels ( $T_s^*$ ) keine Richtungsänderung mehr aufweisen. Hierzu ist zu bemerken, daß die Dampfdrucke des festen Schwefels nur bis  $50^\circ\text{C}$  bekannt sind<sup>1)</sup>. Bei tieferen Temperaturen mußten daher die Dampfdrucke extrapoliert werden. Da die Dampfdrucke des festen Schwefels nicht sehr genau bekannt sind,

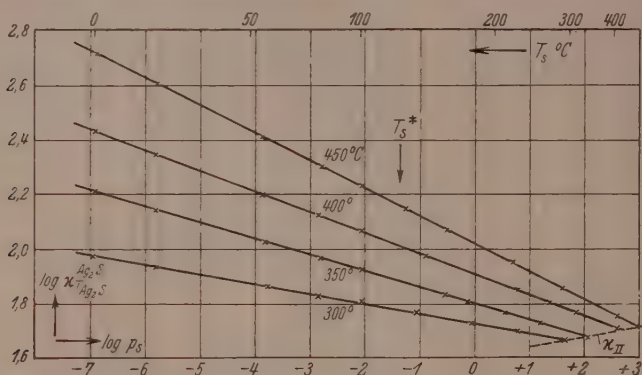


Fig. 3. Leitfähigkeits-Isothermen:  $\kappa_{T, Ag_2S}^{Ag_2S} = f(1/T_s) = f(\log p_S)$ .

Tabelle 2. Berechnung der Dampfdruckkurve des festen Schwefels:  
 $\log p_S = f(1/T_s)$ .

$T_{Ag_2S} \text{ } ^\circ\text{C}$	$\log p_S$	$\log \kappa_{T, Ag_2S}^{Ag_2S}$	$T_S \text{ } ^\circ\text{C}$
300	— 5·8	1·940	19·7
350		2·140	19·5
400		2·340	20
450		2·600	20·0
300	— 4·0	1·870	50·8
350		2·070	50
400		2·215	49·7
450		2·430	50·3

wurde zur Prüfung der Beziehung zweckmäßiger folgendermaßen verfahren: Es wurde nämlich zunächst die Beziehung:

$$\log \kappa_{T, Ag_2S}^{Ag_2S} = f(\log p_S)$$

für das Temperaturgebiet der flüssigen Schwefelphase, für das die Dampfdruckkurve genauer bekannt ist, graphisch aufgetragen und in das Gebiet der festen Schwefelphase hinein linear extrapoliert. So dann wurden (vgl. Tabelle 2) für eine Reihe von Leitfähigkeitswerten

<sup>1)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN II, 1337.

dieser Isothermen im Gebiet der festen Schwefelphase die zugehörigen Temperaturen aus den Isothermen:  $\log \kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(1/T_S)$  der Fig. 2 entnommen. Man erhielt so eine Reihe von zusammengehörigen Werten des Schwefeldruckes und der Temperatur im Gebiet der festen Schwefelphase, die in das  $p_S - T_S$ -Diagramm des Schwefels eingetragen wurden. Dieses Verfahren wurde für jedes Wertepaar von Druck und Temperatur, entsprechend den vier Isothermen der Fig. 2 und 3 viermal wiederholt. Hierbei ergaben sich für die zum gleichen Druck gehörigen Temperaturen sehr genau die gleichen Werte. Zur Erläuterung des Verfahrens führen wir in Tabelle 2 die zur Berechnung benutzten Daten für zwei Temperaturen (20° und 50° C) an. Die erhaltenen Werte von Druck und Temperatur ergeben die Dampfdruckkurve des festen Schwefels, die in Fig. 4 gestrichelt eingezeichnet ist. Die experimentell gemessenen Werte (mit  $\times$  bezeichnet) schließen sich dieser gut an. Da die Funktion:  $\log \kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(1/T_S)$  im Temperaturgebiet der festen Schwefelphase bis etwa 0° C linear verläuft (vgl. Fig. 2), so erscheint es gerechtfertigt, nach dem angegebenen

Verfahren auch die Funktion  $\log \kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(\log p_S)$  bis zu dieser Temperatur zu extrapolieren. Es ergibt sich also, daß die Leitfähigkeit des  $\alpha$ - $Ag_2S$  noch auf Schwefeldrucke von der Größenordnung  $10^{-7}$  bis  $10^{-8}$  mm Hg in definierter Weise anspricht. Die Messung dieser kleinen Schwefeldrucke kann daher nunmehr mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen unter Benutzung der in Fig. 3 verzeichneten Leitfähigkeits-Isothermen sehr genau durchgeführt werden<sup>1)</sup>.

Entsprechend der vorstehend begründeten bilogarithmischen Beziehung zwischen der Leitfähigkeit des Schwefelsilbers und dem Schwefelpartialdruck kann nunmehr das experimentelle Material über

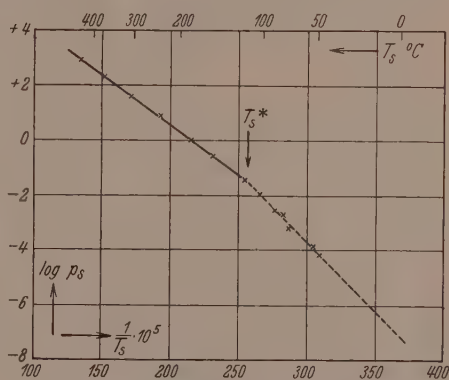


Fig. 4. Dampfdruckkurve des Schwefels:  
 $\log p_S = f(1/T_S)$ .

1) Über eine Anwendung der Bestimmung der Leitfähigkeit des Schwefelsilbers zu kinetischen Untersuchungen vgl. H. REINHOLD, W. APPEL und P. FRISCH, Z. physik. Chem. (A) 184 (1939) 273.



das ganze Existenzgebiet des festen und flüssigen Schwefels von 0° C bis zur jeweiligen Temperatur des Sättigungsdruckes durch Gleichungen von der Form:

$$\kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = a \cdot p_S^{-1/n} \quad (3)$$

wiedergegeben werden.

Für die vier Isothermen ist der Zahlenwert der empirischen Konstanten ( $a$  und  $n$ ) aus Tabelle 3 zu entnehmen. Eine Diskussion dieser Beziehung erfolgt weiter unten.

Tabelle 3. Leitfähigkeits-Isothermen:  $\kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = a \cdot p_S^{-1/n}$ .

$T_{Ag_2S}$	$a$	$n$
300	53	28
350	63	16.7
400	80	13.2
450	105	9.8
500	130	8.9

2. Leitfähigkeits-Isobaren (Fig. 5). Wie Fig. 5 zeigt, erhält man mit den Ordinaten  $\log \kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S}$  und  $1/T_{Ag_2S}$  für die Parameter:  $p_S = 0.05$  bzw. 0.5 bzw. 2.0, bzw. 11 mm Hg, eine Schar von Geraden

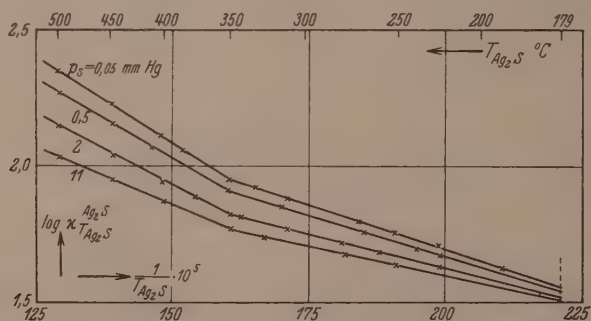


Fig. 5. Leitfähigkeits-Isobaren:  $\log \kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(1/T_{Ag_2S})$ .

die in der Nähe von  $T_{Ag_2S} = 350^\circ \text{C}$  eine deutliche Richtungsänderung erfahren. Wie weiter unten noch gezeigt wird, tritt eine ähnliche Anomalie bei den Absorptions-Isobaren auf. Eine Deutung dieser Unstetigkeit ist zur Zeit nicht möglich. Die Leitfähigkeits-Isobaren werden durch Gleichungen von der Form:

$$\kappa_{p_S}^{Ag_2S} = A' \cdot e^{-B/T_{Ag_2S}} \quad (4)$$

dargestellt, deren Konstanten in Tabelle 4 verzeichnet sind. Die unter I aufgeführten Konstanten beziehen sich auf Temperaturen

oberhalb, die unter II aufgeführten auf Temperaturen unterhalb des Knickpunktes der Isobaren (etwa  $350^{\circ}\text{C}$ ). Der Geltungsbereich der Gleichungen ist aus Fig. 5 zu entnehmen.

Tabelle 4. Leitfähigkeits-Isobaren:  $\kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = A' \cdot e^{-B'/T_{Ag_2S}}$

$p_S$ mm Hg	I: $T_{Ag_2S} > 350^{\circ}\text{C}$		II: $T_{Ag_2S} < 350^{\circ}\text{C}$	
	$A'$	$B'$	$A'$	$B'$
0.05	8560	2840	5380	2600
0.5	5380	2600	670	1200
2	2500	2220	460	1200
11	890	1690	300	1000

## II. Die Abhängigkeit des Gehaltes an überschüssigem Schwefel vom Schwefeldruck (Absorptions-Isothermen) und von der Temperatur (Absorptions-Isobaren).

Zur Bestimmung der mit einem vorgegebenen Schwefeldruck im Gleichgewicht befindlichen überschüssigen Schwefelmenge im Schwefelsilber wurde zunächst in folgender Weise vorgegangen: Ein Schwefelsilberdraht, der aus einem Silberdraht von etwa 40 cm Länge und 1 mm Durchmesser in der bereits beschriebenen Weise hergestellt worden war, wurde im oberen Teil eines zylinderförmigen Reaktionsgefäßes an einem Glasschliff aufgehängt. Im unteren Teil des evakuierbaren Gefäßes befand sich der Schwefel. Schwefelsilberraum und Schwefelraum waren, wie bei den Leitfähigkeitsmessungen, durch eine Kapillare getrennt und konnten durch zwei Öfen unabhängig voneinander auf die Versuchstemperaturen erhitzt werden. Der Absorptionsvorgang konnte durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt werden. Da, wie aus der Untersuchung des Anlaufvorganges bekannt ist, für die Absorptionsgeschwindigkeit nicht die (sehr kleine) Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefels, sondern die (sehr große) Diffusionsgeschwindigkeit des Silbers (= Silberionen + Elektronen) maßgebend ist, stellt sich das Absorptionsgleichgewicht sehr rasch ein. Zur Beendigung des Versuches wurde das Schwefelsilber rasch in einem mit Stickstoff gefüllten Raum überführt und abgeschreckt.

Vorversuche hatten ergeben, daß die Menge des überschüssigen Schwefels so gering ist, daß sie mit den üblichen Methoden nicht genügend genau bestimmt werden konnte. Dagegen führte folgendes Verfahren zu sehr genauen Ergebnissen: Aus dem Schwefelsilberdraht wurden nach der Absorption je zwei etwa 1.5 bis 2 g schwere Preßkörper hergestellt, die auf einer Mikrowaage auf  $10^{-6}$  g genau

gewogen wurden. Die Preßkörper wurden dann in der Reihenfolge:  $Ag/Ag_2S$  I/ $Ag_2S$  II im Kontakt mit einem Silberblech eingespannt und auf  $200^\circ C$  erhitzt. Bei dieser Temperatur wandert das Silber in einer dem überschüssigen Schwefel äquivalenten Menge in das Schwefelsilber hinein, bis die stöchiometrische Zusammensetzung erreicht ist. Erneute Wägung des  $Ag_2S$  auf der Mikrowaage ergibt als Gewichtszunahme die dem überschüssigen Schwefel äquivalente Silbermenge. Durch diesen Kunstgriff wird der Gewichtseffekt im Verhältnis der Äquivalentgewichte von Silber und Schwefel, d. h. um etwa das Siebenfache vergrößert und damit bequem und genau meßbar. Der Vergleich der Gewichtszunahme des  $Ag_2S$  mit der Gewichtsabnahme des Silberblechs ermöglicht die Kontrolle dafür, daß während der Reaktion bei  $200^\circ C$  kein Schwefel verdampft. Einige nach diesem Verfahren durchgeführte Versuche sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5. Bestimmung des Überschußschwefels in  $\alpha$ - $Ag_2S$ -Drähten.  
Absorptionstemperatur:  $300^\circ$ ; Reaktionstemperatur:  $200^\circ C$ .

$p_S$ mm Hg		Gewicht		Gew. Änderung		Überschuß- gehalt mg S/g $Ag_2S$
		vor Reaktion	nach mit Ag	mg Ag	mg S	
0.1	$Ag_2S$ I	1.814042	1.814525	+ 0.483	0.069	0.032 [ $Ag_{1.998}S$ ]
	$Ag_2S$ II	1.807130	1.807545	+ 0.415	0.059	
	Ag-Blech	0.995670	0.994778	- 0.892	0.127	
0.6	$Ag_2S$ I	2.207232	2.207945	+ 0.717	0.102	0.040 [ $Ag_{1.998}S$ ]
	$Ag_2S$ II	1.554807	1.555250	+ 0.443	0.063	
	Ag-Blech	0.904355	0.90305	- 0.1156	0.165	
2.0	$Ag_2S$ I	1.400630	1.401228	+ 0.598	0.085	0.050 [ $Ag_{1.998}S$ ]
	$Ag_2S$ II	2.254364	2.255130	+ 0.866	0.123	
	Ag-Blech	0.933674	0.932204	- 1.470	0.210	
22	$Ag_2S$ I	1.458250	1.461000	+ 2.750	0.393	0.300 [ $Ag_{1.998}S$ ]
	$Ag_2S$ II	1.544675	1.548205	+ 3.560	0.508	
	Ag-Blech	0.906745	0.900427	- 5.318	0.902	

Es wurden Absorptions-Isotherme bei  $250^\circ$ ,  $300^\circ$ ,  $350^\circ$  und  $400^\circ C$  aufgenommen. Wie die graphische Darstellung (Fig. 6) zeigt, ist die Menge des überschüssigen Schwefels eine lineare Funktion des Schwefeldruckes. Merkwürdigerweise beginnen die Isothermen nicht im Nullpunkt der Ordinate, sondern bei endlichen mit der Temperatur

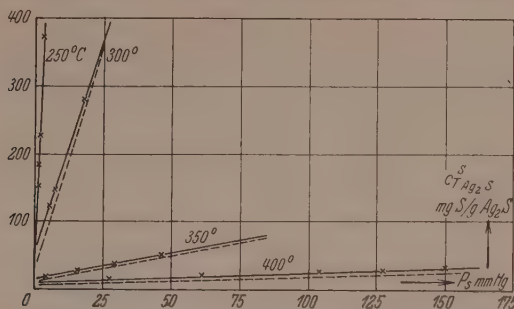


Fig. 6. Absorptions-Isothermen:  $c_{T_{Ag_2S}}^S = f(p_S)$ .  
 × ——— × gemessen in Absorptionsgefäß mit Kapillare.  
 — — — — — „ „ „ ohne „

des Absorptionsvorganges abnehmenden  $c_S$ -Werten. Die Absorptions-Isothermen können daher durch Gleichungen von der Form:

$$c_{T_{Ag_2S}}^S = m \cdot p_S + q \quad (5)$$

dargestellt werden. Wird  $p_S$  in Millimeter Hg,  $c_{T_{Ag_2S}}^S$  in Milligramm Schwefel pro Gramm Schwefelsilber gemessen, so können die Versuchsergebnisse durch Gleichungen wiedergegeben werden, deren Konstanten in Tabelle 6 aufgeführt sind.

Tabelle 6.

Absorptions-Isothermen für  $Ag_2S$ -Drähte:  $c_{T_{Ag_2S}}^S = m \cdot p_S + q$  mg S/g  $Ag_2S$ .

$T_{Ag_2S}$ °C	$m \cdot 10^3$	$q \cdot 10^3$
250	80	130
300	13	30
350	0.8	9.5
400	0.18	4.6

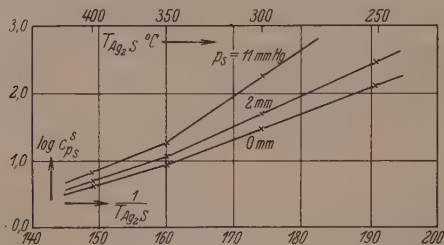
Aus den Absorptions-Isothermen können die den Leitfähigkeits-Isobaren entsprechenden Absorptions-Isobaren erhalten werden. Die graphische Darstellung (Fig. 7) der Funktion  $\log c_{p_S}^S = f(1/T_{Ag_2S})$  ergibt gerade Linien, die auffallenderweise, ebenso wie die Leitfähigkeits-Isobaren (vgl. Fig. 5) bei 350°C eine Richtungsänderung aufweisen. Jede Isobare kann daher durch je zwei Gleichungen von der Form:

$$c_{p_S}^S = A'' \cdot e^{B''/T_{Ag_2S}} \quad (6)$$

dargestellt werden, wobei die eine (I) jeweils für Temperaturen oberhalb, die andere (II) für Temperaturen unterhalb des Knickpunktes der Kurven (350°C) Gültigkeit besitzt. Die Konstanten dieser Gleichung sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7. Absorptions-Isobaren für  $Ag_2S$ -Drähte:  $c_{pS}^S = A'' \cdot e^{B''/T_{Ag_2S}}$ .

$p_S$ mm Hg	I: $T_{Ag_2S} > 350^\circ C$		II: $T_{Ag_2S} < 350^\circ C$	
	$A''$	$B''$	$A''$	$B''$
0	$6.3 \cdot 10^4$	6600	$4.0 \cdot 10^4$	9060
2.0	$9.0 \cdot 10^4$	6650	$5.0 \cdot 10^8$	10520
11	$1.0 \cdot 10^7$	9600	$5.0 \cdot 10^{10}$	14620

Fig. 7. Absorptions-Isobaren:  $\log c_{pS}^S = f(1/T_{Ag_2S})$ .  
 $Ag_2S$ -Drähte, Absorptionsgefäß mit Kapillare.

Aus Gründen, die der unmittelbar folgenden Arbeit zu entnehmen sind, wurden die Absorptionsversuche wiederholt unter Verwendung eines Reaktionsgefäßes, in dem die den Schwefelsilberraum und den Schwefelraum trennende Kapillare fehlte. Die hiermit erhaltenen Absorptions-Isothermen liegen nur wenig, wenn auch deutlich meßbar, niedriger als die mit dem ersten Absorptionsgefäß aufgenommenen Isothermen. Wir begnügen uns daher mit der graphischen Wiedergabe (vgl. die gestrichelt gezeichneten Kurven in Fig. 6). Auf die Deutung dieser Abhängigkeit der Isothermen von der Form des Absorptionsgefäßes wird in der nachfolgenden Arbeit eingegangen.

Es bestand Grund zu der Annahme, daß durch die vorstehend beschriebenen mit  $Ag_2S$ -Drähten von verhältnismäßig großer Oberfläche durchgeführten Untersuchungen im wesentlichen die Adsorption des Schwefeldampfes an der Oberfläche des Schwefelsilberdrahtes erfaßt worden ist. Da anzunehmen ist, daß für die Leitfähigkeit die Konzentration des überschüssigen Schwefels im Inneren der Schwefelsilberphase maßgebend ist, wurde eine dritte Versuchsreihe mit verändertem Verhältnis von Oberfläche ( $O \text{ cm}^2$ ) zu Volumen ( $V \text{ cm}^3$ ) durchgeführt. Hierbei wurden Preßkörper von etwa 1 cm Durchmesser und etwa 2 mm Höhe zur Absorption verwendet. Der Quotient  $O/V$  betrug  $\sim 1.17 \text{ cm}^{-1}$ , während er bei den Versuchen



Tabelle 8.

Bestimmung des Überschußschwefels in  $\alpha$ - $Ag_2S$ -Preßkörpern.  
 Absorptionstemperatur: 300° C; Reaktionstemperatur: 200° C.

$p_S$ mm Hg		Gewicht		Gew. Änderung		Überschuß- gehalt mg S/g $Ag_2S$
		vor Reaktion mit Ag	nach	mg Ag	mg S	
0.1	$Ag_2S$ I	2.213515	2.213731	+ 0.216	0.070	0.016 [ $Ag_{1.9996}S$ ]
	$Ag_2S$ II	1.521434	1.521594	+ 0.160	0.023	
	$Ag_2S$ III	1.893767	1.894003	+ 0.336	0.048	
	Ag-Blech	0.793454	0.792746	− 0.708	0.101	
0.6	$Ag_2S$ I	1.894734	1.895087	+ 0.353	0.070	0.024 [ $Ag_{1.9993}S$ ]
	$Ag_2S$ II	1.952437	1.952754	+ 0.317	0.045	
	$Ag_2S$ III	1.513741	1.513994	+ 0.253	0.034	
	Ag-Blech	0.997220	0.996304	− 0.916	0.131	
5.2	$Ag_2S$ I	1.914321	1.914962	+ 0.642	0.091	0.045 [ $Ag_{1.997}S$ ]
	$Ag_2S$ II	1.767341	1.767849	+ 0.508	0.072	
	$Ag_2S$ III	2.035673	2.036273	+ 0.600	0.086	
	Ag-Blech	0.892540	0.890796	− 1.744	0.249	
21	$Ag_2S$ I	1.778552	1.779336	+ 0.784	0.112	0.065 [ $Ag_{1.996}S$ ]
	$Ag_2S$ II	1.863747	1.864625	+ 0.878	0.125	
	$Ag_2S$ III	1.823753	1.824568	+ 0.815	0.115	
	Ag-Blech	0.997455	0.996304	− 2.470	0.353	

mit Schwefelsilberdrähten den Wert  $\sim 4$  besaß. Die Versuche wurden in dem Absorptionsgefäß mit Kapillare durchgeführt. Es zeigte sich, daß die aufgenommene Schwefelmenge in der Tat wesentlich geringer ist, als bei den Drahtversuchen, daß also ein erheblicher Teil des Schwefels an der Oberfläche adsorbiert wird. Ferner ist die Form der Absorptions-Isothermen eine andere. In Tabelle 8 führen wir einige Versuche zum Vergleich an. Fig. 8

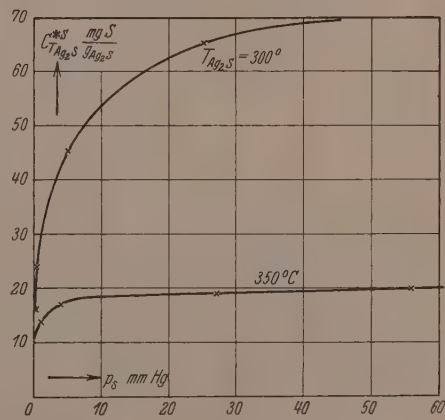


Fig. 8. Absorptions-Isothermen:  $c_{T_{Ag_2S}}^{*S} = f(p_S)$ .  
 $Ag_2S$ -Preßkörper, Absorptionsgefäß  
 mit Kapillare.

stellt die neuen Isothermen bei 300° und 350° C dar. Sie gehorchen dem bekannten Absorptionsgesetz:

$$c_{T_{Ag_2S}}^{*S} = a^* \cdot p_S^{1/n^*} \quad (5a)$$

Mit der gleichen Bedeutung von  $c_S^*$  und  $p_S$  wie oben ergeben sich die Gleichungen:

$$300^\circ \text{ C: } c_S^* = 28 \cdot p_S^{1/4.2}, \quad (5'a)$$

$$350^\circ \text{ C: } c_S^* = 15 \cdot p_S^{1/15}. \quad (5''a)$$

Die Kenntnis der Funktionen Gleichung (3) und Gleichung (5) bzw. Gleichung (5a) gestattet es, die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des Schwefelsilbers von der Konzentration  $c_S$  bzw.  $c_S^*$  zu berechnen. Es ergeben sich neue Leitfähigkeits-Isothermen von der Form:

$$a) \kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = a' \cdot c_S^{-1/n'} \quad \text{bzw.} \quad b) \kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = a^* \cdot c_S^{*-1/n^*}, \quad (7)$$

wobei sich  $c_S$  bzw.  $c_S^*$  auf die Absorption von  $Ag_2S$ -Drähten bzw.  $Ag_2S$ -Preßkörpern bezieht. Die Zahlenwerte der zugehörigen Konstanten sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9. Leitfähigkeits-Isothermen:  $\kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = a \cdot c_S^{-1/n}$ .

$T_{Ag_2S} \text{ } ^\circ \text{ C}$	$a$	$n$
<i>Ag<sub>2</sub>S</i> -Drähte ( $c_S$ )		
250	81	11.2
300	78	10.8
350	77	8.3
400	110	4.0
<i>Ag<sub>2</sub>S</i> -Preßkörper ( $c_S^*$ )		
300	92	6.3
350	426	1.3

### III. Thermokraftmessungen.

Zur Herstellung der Thermoketten: *Pt*  $\alpha$ -*Ag<sub>2</sub>S* wurden an die Enden eines Schwefelsilberdrahtes zwei Platindrähte angeschmolzen. Die in Fig. 9 dargestellte evakuierbare Apparatur gestattet es, Thermokräfte bei definierten Schwefeldrücken zu messen<sup>1)</sup>. Die Räume, in denen sich die Kontaktstellen der Thermoketten befanden, waren durch Kapillaren sowohl voneinander, als auch von dem Schwefelraum getrennt. Die drei Räume wurden durch drei elektrische Öfen

<sup>1)</sup> Bei früheren Untersuchungen der Thermoketten: Graphit (*S*)  $\alpha$ -*Ag<sub>2</sub>S* (vgl. H. REINHOLD, Z. Elektrochem. 40 (1934) 362) war der Schwefeldruck entsprechend den damals befolgten Absichten an den Kontaktstellen verschieden, nämlich gleich dem Sättigungsdruck, der der Temperatur der Kontaktstellen entspricht.

unabhängig voneinander erhitzt. Die EMK der zur Temperaturmessung benutzten  $Ni/NiCr$ -Thermoelemente, sowie auch die der Thermoketten wurden mit Hilfe einer Kompensationsapparatur gemessen, die bereits früher beschrieben wurde<sup>1)</sup>. Die Meßgenauigkeit betrug etwa  $1 \cdot 10^{-6}$  Volt. Während der Messungen war der Temperaturunterschied an den Kontaktstellen der Thermoketten jeweils  $50^\circ \text{C}$ . In Tabelle 10 ist die unter diesen Bedingungen gemessene Thermokraft in Abhängigkeit vom Schwefel- druck im Temperaturgebiet von  $250^\circ$  bis  $400^\circ \text{C}$  verzeichnet. Positives Vorzeichen der Thermokraft bedeutet, daß in der kälteren Kontaktstelle der positive Strom vom Platin zum Schwefelsilber fließt.

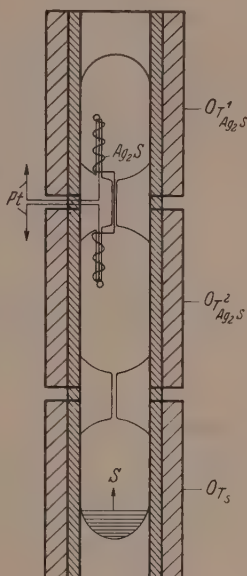


Fig. 9. Apparatur zur Messung der Thermokraft.

Tabelle 10. EMK der Thermoketten:  $Pt(S) \mid \alpha-Ag_2S \mid Pt(S)$ .

$T_1 = 400^\circ \text{C}; T_2 = 350^\circ \text{C}$		$T_1 = 350^\circ \text{C}; T_2 = 300^\circ \text{C}$		$T_1 = 300^\circ \text{C}; T_2 = 250^\circ \text{C}$	
$p_S$ mm Hg	EMK mV	$p_S$ mm Hg	EMK mV	$p_S$ mm Hg	EMK mV
0.3	12.44	0.03	15.4	0.1	10.08
1.1	11.99	1.0	14.62	0.4	9.80
4.2	11.39	2.5	14.50	1.8	9.57
44	11.02	18	14.27	5.0	9.40
83	10.76	32	14.15		

#### IV. Diskussion der Versuchsergebnisse.

##### 1. Die Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Thermokraft.

Eines der Ziele dieser wie einiger früherer<sup>2)</sup> Arbeiten war die Untersuchung der zwischen Leitfähigkeit und Thermokraft bestehenden Beziehungen. Nach C. WAGNER<sup>3)</sup> kann aus dem Vorzeichen der Differentialthermoketten, hier:  $Ag_2S_{p_k} \mid Ag_2S_{p_s}$ , bei Kenntnis der Leitfähigkeiten auf die Art der Elektronenleitung in Halbleitern ge-

<sup>1)</sup> H. REINHOLD und H. BRÄUNINGER, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 397.

<sup>2)</sup> loc. cit. I, loc. cit. II, loc. cit. III. <sup>3)</sup> C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 195.

geschlossen werden. Da in den thermoelektrischen Kombinationen von zwei Schwefelsilberdrähten, die mit Schwefel verschiedenen Drucks im Gleichgewicht stehen, der positive Strom in der kalten Kontaktstelle vom gut leitenden zum schlechter leitenden Material fließt, so ergibt sich für die Elektronenleitung im Schwefelsilber überwiegend Überschußleitung. Aus der Feststellung, daß die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers mit steigender Konzentration des Schwefels abnimmt, muß gleichfalls auf Elektronenüberschußleitung geschlossen werden. Für die Thermokraft der Differentialthermoketten ergibt sich ferner bei Überschußleitung, falls die Leitfähigkeit proportional der Elektronenkonzentration gesetzt werden kann, die klassische Beziehung ( $p_S^1 > p_S^2$ ):

$$\frac{dE}{dT} (\text{Überschußleitung}) = + \frac{R}{F} \ln \frac{x_{p_S}^{Ag_2S}}{x_{p_S}^{Ag_2S}}. \quad (8)$$

Die Prüfung dieser Beziehung für eine Anzahl von Differentialthermoketten, die sich aus den in Tabelle 10 aufgeführten einfachen Thermoketten bilden lassen, ist in Tabelle 11 durchgeführt. Die

Tabelle 11. Differential-Thermoketten:  $\frac{dE}{dT} = \frac{R}{F} \cdot \ln \frac{x_{p_S}^{Ag_2S}}{x_{p_S}^{Ag_2S}}.$

T° C	Bezeichnung der Kette $Ag_2S p_S^1   Ag_2S p_S^2$	dE/dT Volt/Grad	
		gef.	ber.
400	$\alpha-Ag_2S_{0.3}   \alpha-Ag_2S_{1.1}$	$0.90 \cdot 10^{-5}$	$0.80 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha-Ag_2S_{1.1}   \alpha-Ag_2S_{4.2}$	$1.10 \cdot 10^{-5}$	$1.00 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha-Ag_2S_{4.2}   \alpha-Ag_2S_{44}$	$0.80 \cdot 10^{-5}$	$0.96 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha-Ag_2S_{44}   \alpha-Ag_2S_{83}$	$0.52 \cdot 10^{-5}$	$0.50 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha-Ag_2S_{0.3}   \alpha-Ag_2S_{83}$	$1.60 \cdot 10^{-5}$	$1.44 \cdot 10^{-5}$
350	$\alpha-Ag_2S_{0.03}   \alpha-Ag_2S_{1.0}$	$1.60 \cdot 10^{-5}$	$1.49 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha-Ag_2S_{1.0}   \alpha-Ag_2S_{2.5}$	$0.70 \cdot 10^{-5}$	$0.79 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha-Ag_2S_{2.5}   \alpha-Ag_2S_{18}$	$0.26 \cdot 10^{-5}$	$0.24 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha-Ag_2S_{18}   \alpha-Ag_2S_{32}$	$0.24 \cdot 10^{-5}$	$0.25 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha-Ag_2S_{0.03}   \alpha-Ag_2S_{32}$	$2.70 \cdot 10^{-5}$	$2.65 \cdot 10^{-5}$
300	$\alpha-Ag_2S_{0.1}   \alpha-Ag_2S_{0.4}$	$0.56 \cdot 10^{-5}$	$0.59 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha-Ag_2S_{0.4}   \alpha-Ag_2S_{1.8}$	$0.46 \cdot 10^{-5}$	$0.40 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha-Ag_2S_{1.8}   \alpha-Ag_2S_{5.0}$	$0.34 \cdot 10^{-5}$	$0.37 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha-Ag_2S_{0.1}   \alpha-Ag_2S_{5.0}$	$1.36 \cdot 10^{-5}$	$1.38 \cdot 10^{-5}$
	$\alpha-Ag_2S_{0.4}   \alpha-Ag_2S_{5.0}$	$0.80 \cdot 10^{-5}$	$0.83 \cdot 10^{-5}$

Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den nach Gleichung (8) berechneten Werten entspricht vollkommen der hohen Meßgenauigkeit, die bei der Bestimmung sowohl der spezifischen Leitfähigkeit als auch der Thermokräfte erreicht wurde.

Es kann daher geschlossen werden, daß die vorausgesetzte Proportionalität zwischen Leitfähigkeit und Elektronenkonzentration vorhanden ist. Das Schwefelsilber mit Schwefelüberschuß muß daher ebenso wie das schwefelfreie Schwefelsilber praktisch als reiner Elektronenüberschußleiter angesehen werden<sup>1)</sup>.

## 2. Die Beziehung zwischen Leitfähigkeit, Überschußkonzentration des Schwefels und Schwefeldruck.

Die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern mit Elektronenüberschußleitung ist ( $ZnO, CdO$ )<sup>2)</sup> durch die Annahme gedeutet worden, daß in diesen Phasen ein Metallüberschuß, der mit zunehmendem Druck der negativen Komponente abnimmt, als Spender der Überschußelektronen vorhanden ist. Abgesehen von dem Erfolg bei der Deutung der Leitfähigkeitsänderung liegt ein unmittelbarer Beweis für diese Annahme zur Zeit nicht vor. Durch die vorstehend mitgeteilten Absorptionsversuche ist dagegen für das  $\alpha\text{-Ag}_2S$  der experimentelle Nachweis erbracht worden, daß in dem Druckgebiet des Schwefels, in dem eine Beeinflussung der Leitfähigkeit des Schwefelsilbers beobachtet wird, kein Silberüberschuß, sondern ein wenn auch verhältnismäßig geringer, Schwefelüberschuß vorhanden ist. Vollständig analog verhalten sich die entsprechenden Silberverbindungen mit Selen und Tellur. Die Überschußmengen an Selen und Tellur sind jedoch wesentlich größer. Bei den Anlaufreaktionen, z. B. in der Anordnung:  $Ag/Ag_2X/X$  ( $X=Se, Te$ ) betragen sie im stationären Zustand etwa 0,12 g  $Te/g Ag_2Te$  bzw. etwa 0,002 g  $Se/g Ag_2Se$ . Im Kontakt mit Selen und Tellur allein, also bei fehlendem Silber, sind die Überschußmengen noch wesentlich größer. Für das Silberselenid wurde experimentell festgestellt, daß analog dem Schwefelsilber die elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Selengehalt abnimmt<sup>3)</sup>. Ein Überschuß an Silber kann hier ebenso-

<sup>1)</sup> Aus entsprechenden Untersuchungen an Kupfer—Selen- bzw. Kupfer—Tellur-Legierungen wurde geschlossen, daß neben vorwiegender Elektronen-Defektleitung gleichzeitig Elektronen-Überschußleitung vorhanden ist (vgl. loc. cit. I und loc. cit. II). <sup>2)</sup> H. H. v. BAUMBACH und C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 199. <sup>3)</sup> C. TUBANDT, H. REINHOLD und A. NEUMANN, Z. Elektrochem. 39 (1933) 227.



wenig wie beim Schwefelsilber für die noch verbleibende Elektronenüberschußleitung verantwortlich gemacht werden. Es bleibt so als einfachste Annahme übrig, daß die die Elektrizitätsleitung besorgenden Überschußelektronen den Schwefel- bzw. Selenionen entstammen.

Mit dieser Feststellung läßt sich die Einordnung des Schwefelsilbers in das von C. WAGNER<sup>1)</sup> gegebene umfassende Schema der Fehlordnungstypen, soweit die Elektronenleitung in Betracht kommt, in folgender Weise durchführen:

Gemäß der Gleichung (Gleichung (I) von C. WAGNER, loc. cit.):

Ungestörter Kristall  $\rightleftharpoons$  quasifreie Elektronen + Elektronen-defektstellen (I)

ist bereits bei stöchiometrischer Zusammensetzung eine Fehlordnung der Elektronen im Schwefelsilbergitter vorhanden; eine gewisse Anzahl von Elektronen der  $S^{2-}$ -Ionen wird, wie oben angenommen, in Form von quasifreien Elektronen an das Gitter abgegeben ( $e^-$ ), wobei die gleiche Anzahl von Elektronendefektstellen (= einfach geladene  $S^-$ -Ionen oder neutrale Schwefelatome =  $\square e^-$ ) entsteht. Es wäre also eine gleichzeitige Elektrizitätsleitung durch Überschußelektronen und über Elektronendefektstellen möglich. Durch die thermoelektrischen Untersuchungen (vgl. Abschnitt IV, 1) sehen wir es als bewiesen an, daß die Defektleitung im Bereich unserer Messungen — infolge der geringeren Beweglichkeit der Defektstellen — neben der Überschußleitung zu vernachlässigen ist. Es wäre denkbar, daß auch für das Schwefelsilber die Defektleitung Bedeutung gewinnen würde, wenn es möglich wäre, beliebig hohe Schwefeldrucke anzuwenden. — Da die Beweglichkeit der Elektronen im Gitter im allgemeinen groß ist, so kann aus der verhältnismäßig geringen Leitfähigkeit des Schwefelsilbers geschlossen werden, daß die Zahl der Überschußelektronen gering ist, die Konzentration der ungestörten Kristallbausteine ( $S^{2-}$ ) also bei allen bei unseren Untersuchungen in Betracht kommenden Veränderungen als konstant angesehen werden kann. Hiermit folgt aus Gleichung (I) die Beziehung:

$$[e^-][\square e^-] = \text{const.} \quad (9)$$

Wenn nun der Schwefelpartialdruck erhöht wird, also ein Defizit an Silber gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung auftritt, sinkt die Zahl der quasi-freien Elektronen und damit die Leit-

<sup>1)</sup> C. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 22 (1933) 181.

fähigkeit, während die Konzentration der Elektronendefektstellen gemäß Gleichung (9) zunimmt. Dieser Vorgang kann gleichbedeutend durch folgende beiden Gleichungen formuliert werden:

$$S_1(\text{abs.}) + 2 e^- \rightleftharpoons S_1^{2-}(\text{Gitter}) \quad (10)$$

$$S_1(\text{abs.}) \rightleftharpoons 2 \square e^- + S_1^{2-}(\text{Gitter}). \quad (10')$$

Aus Gleichung (10') folgt für die Konzentration der Elektronendefektstellen:

$$[\square e^-] \sim \sqrt{S_1(\text{abs.})} \sim \sqrt{p_{S_1}}. \quad (10a)$$

Ferner folgt aus Gleichung (9) und (10a) für die die Leitfähigkeit bestimmende Konzentration der quasi-freien Elektronen:

$$[e^-] = \frac{\text{const}}{[\square e^-]} = \frac{\text{const}}{\sqrt{p_{S_1}}}. \quad (11)$$

Schließlich sind zu berücksichtigen das Gasgleichgewicht:

$$S_m(\text{Gas}) \rightleftharpoons m S_1(\text{Gas}) \quad (12)$$

$$p_{S_1} = k_1 \cdot p_{S_m}^{1/m} \quad (12a)$$

und das Gleichgewicht zwischen Gasphase und Kristall:

$$S_1(\text{Gas}) \rightleftharpoons S_1(\text{abs.}) \quad (13)$$

$$[S_1(\text{abs.})] = c_{Ag_2S}^S = k_2' \cdot p_{S_1} = k_2 \cdot p_{S_m}^{1/m} \quad (13a)$$

( $m$  = mittlere Atomzahl pro Schwefelmolekül). Damit erhält man schließlich unter der Voraussetzung, daß die Leitfähigkeit proportional der Zahl der quasi-freien Elektronen ist, für diese die Beziehung:

$$\kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} \sim [e^-] = a \cdot p_{S_m}^{-1/2m} = a \cdot p_{S_m}^{-1/n}. \quad (14)$$

Da  $m$  nach PREUNER maximal den Wert 8 ( $S_8$ ) besitzt, so ist mit  $n = 2m = 16$  als Grenzfall bei tiefen Temperaturen die Beziehung:

$$\kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = a \cdot p_{S_8}^{-1/16} \quad (14a)$$

zu erwarten, während bei höheren Temperaturen  $n < 16$  sein sollte. Vergleicht man hiermit das experimentelle Ergebnis, so findet man nacheinander für die Temperaturen 500°, 450°, 400°, 350°, 300° C die Werte:  $n = 8.9, 9.8, 13.2 (16.2, 28.0)$ . Mit Ausnahme des Wertes für  $n$  bei 300° C entsprechen die gefundenen Werte qualitativ der Erwartung. Allerdings liegt der Wert für 300° C ( $n = 28$ ) weit höher als der berechnete Grenzwert. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß im Temperaturgebiet unterhalb  $T_{Ag_2S} = 350^\circ \text{C}$  weitere Anomalien zu beobachten sind (vgl. die Richtungsänderung der Leitfähigkeits-Isobaren [Fig. 5] und der Absorptions-Isobaren [Fig. 7] bei 350° C), für die eine Erklärung gleichfalls noch fehlt. Mit diesen Anomalien

dürfte der starke Anstieg des Wertes für  $n$  bei tiefen Temperaturen im Zusammenhang stehen. Die vorgeschlagene Deutung muß daher auf das Temperaturgebiet oberhalb  $350^{\circ}\text{C}$  beschränkt werden. Auffällig ist ferner, daß zur Darstellung der Leitfähigkeits-Isothermen bis in das Gebiet sehr kleiner Schwefeldrucke ( $p_s \approx 10^{-8}\text{ mm Hg}$ ) jeweils ein einziger Wert von  $n$  bzw.  $m$  ausreichend ist, der einem  $m$ -Wert nach PREUNER für  $p_s \approx 100\text{ mm Hg}$  entspricht. In Wirklichkeit variieren, gleichfalls nach PREUNER, die  $m$ -Werte mit dem Druck des Schwefels stark, bei  $500^{\circ}\text{C}$  z. B. im Druckintervall von 18 bis 790 mm Hg zwischen  $m=2.5$  und  $m=6.28$ , während sich aus unseren Untersuchungen ein dazwischenliegender Wert von  $m=4.5$  ergibt.

Für die Absorptions-Isothermen ergibt sich für tiefe Temperaturen nach Gleichung (13a) maximal der Wert  $m=8$ , während experimentell im Widerspruch hiermit gefunden wurde [vgl. Gleichung (5a) und 5'a)]  $m=15$  ( $350^{\circ}\text{C}$ ) und  $m=4.2$  ( $300^{\circ}\text{C}$ ). Der Grund für diese Diskrepanz kann darin erblickt werden, daß (vgl. Abschnitt 2) bei der Absorption sowohl Volumeffekte, als auch Oberflächeneffekte eine Rolle spielen, die zur Zeit nicht genauer voneinander getrennt werden können. Ferner liegen die beiden Absorptions-Isothermen in dem Temperaturgebiet unterhalb  $350^{\circ}\text{C}$ , in dem auch sonst (siehe oben) Anomalien beobachtet werden. Immerhin ist es bemerkenswert, daß bei den Versuchen, bei denen Volumeffekte überwiegen (Absorptionsversuche mit Preßkörpern), die Gleichungen der empirischen Absorptions-Isothermen sich qualitativ dem durch Gleichung (13a) geforderten Absorptionsgesetz nähern [vgl. Gleichung (5) mit Gleichung (5a)].

### 3. Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit.

Die in Abschnitt I behandelten Leitfähigkeits-Isobaren stellen keine einfache Funktion der Leitfähigkeit von der Temperatur dar, da mit der Temperatur des Leitfähigkeitskörpers gleichzeitig die Konzentration des Überschußschwefels variiert wird. Die experimentellen Ergebnisse gestatten es, für die Temperaturen von  $300^{\circ}$  und  $350^{\circ}\text{C}$  die Leitfähigkeit bei konstanter Konzentration an überschüssigem Schwefel als Funktion der Temperatur zu berechnen. Allerdings ist das zur Verfügung stehende Konzentrationsgebiet sehr klein. In Tabelle 12 ist die Berechnung für eine Anzahl von Wertepaaren durchgeführt. Es ergibt sich, daß die Leitfähigkeit bei konstanter Konzentration des Überschußschwefels einen negativen (metallischen)

Temperaturkoeffizienten besitzt, wie das reine schwefelfreie Schwefelsilber. Der Temperaturkoeffizient ist noch eine Funktion der Überschußkonzentration. Mit abnehmender Konzentration nähert er sich dem Werte des schwefelfreien Schwefelsilbers, der gleichfalls in Tabelle 12 aufgenommen ist. Die Feststellung, daß die Leitfähigkeit von schwefelhaltigem Schwefelsilber bei konstanter Überschußkonzentration einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt, führt, wie alle bisher zur Diskussion herangezogenen Kriterien, zu dem Schluß, daß die Elektrizitätsleitung in diesen Phasen durch Überschußelektronen besorgt wird.

Tabelle 12. Leitfähigkeit für konstante  $S$ -Konzentration.

$T_{Ag_2S}$	$\log p_S$	$\log \kappa$	$\left(\frac{d \ln \kappa}{dT}\right)_c$
$Ag_{1.999_3}S : c = 0.020 \text{ mg } S/g \text{ } Ag_2S$			
300	— 0.70	1.740	$- 2.8 \cdot 10^{-3}$
350	+ 1.80	1.690	
$Ag_{1.999_5}S : c = 0.018 \text{ mg } S/g \text{ } Ag_2S$			
300	— 0.90	1.760	$- 1.8 \cdot 10^{-3}$
350	+ 1.10	1.720	
$Ag_{1.999_5}S : c = 0.016 \text{ mg } S/g \text{ } Ag_2S$			
300	— 1.20	1.775	$- 2.8 \cdot 10^{-4}$
350	+ 0.40	1.770	
$Ag_{2.000}S : c = 0.000 \text{ mg } S/g \text{ } Ag_2S$			
300	—	2.905	$- 0.9 \cdot 10^{-4}$
350	—	2.903	

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der vorliegenden Untersuchung durch die Bereitstellung von Mitteln.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

# Über eine Methode zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes<sup>1)</sup>.

Von

H. Reinhold und Karl Schmitt<sup>2)</sup>.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 6. 39.)

Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit des  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Schwefels wurde gefunden, daß die Leitfähigkeit in bestimmter Weise von der Form des Leitfähigkeitsgefäßes abhängig ist. In einem Gefäß, das freie Kommunikation des Schwefeldampfes gestattet zwischen dem Raum (Temperatur =  $T_{\text{Ag}_2\text{S}}$ ), der den Leitfähigkeitskörper ( $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ) enthält, und dem Raum (Temperatur =  $T_{\text{S}}$ ), der den festen oder flüssigen Schwefel enthält, ist die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers größer, als in einem Gefäß, in dem beide Räume nur durch eine Kapillare miteinander verbunden sind. Durch eine Reihe verschiedener Versuchsanordnungen wurde gezeigt, daß dieser Effekt auf einer verhältnismäßig kleinen Dissoziations- bzw. Rekombinationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes beruht. Es wurde eine Strömungsmethode ausgearbeitet, die es gestattet, beide Geschwindigkeiten durch Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen. Hierbei ergab sich eine Halbwertszeit von der Größenordnung einer Minute.

Bei der Untersuchung<sup>3)</sup> der elektrischen Leitfähigkeit des  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  als Funktion des Schwefeldruckes wurden Beobachtungen gemacht, die zur Entwicklung einer Methode zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes ausgenutzt werden konnten. Hierüber soll in folgendem berichtet werden.

## I. Statische Methoden.

### 1. Leitfähigkeitsgefäß ohne Kapillare.

$$\log \kappa_{T_{\text{Ag}_2\text{S}}}^{\text{Ag}_2\text{S}} = f(1/T_{\text{S}}) \quad \text{bzw.} \quad \log \kappa_{T_{\text{Ag}_2\text{S}}}^{\text{Ag}_2\text{S}} = f(\log p_{\text{S}}).$$

Die ersten Versuche zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit bei konstanter Temperatur des Leitfähigkeitskörpers ( $T_{\text{Ag}_2\text{S}}$ ) und variiertem Druck ( $p_{\text{S}}$ ) bzw. variiertem Temperatur des Schwefels ( $T_{\text{S}}$ ) wurden in einem Leitfähigkeitsgefäß (vgl. Fig. 1) durchgeführt, dessen lichte Weite gleichmäßig etwa 25 mm betrug (Leitfähigkeitsgefäß ohne Kapillare). Trägt man die mit dieser Apparatur erhaltenen Isothermen:  $\log \kappa_{T_{\text{Ag}_2\text{S}}}^{\text{Ag}_2\text{S}} = f(1/T_{\text{S}})$  graphisch auf, so erhält man gerade

<sup>1)</sup> Vgl. H. REINHOLD und K. SCHMITT, Z. Elektrochem. 1939 (BUNSEN-Vortrag). <sup>2)</sup> D 26. <sup>3)</sup> H. REINHOLD und K. SCHMITT, vgl. die voranstehende Arbeit.



Linien, die am Schmelzpunkt des Schwefels eine Richtungsänderung erfahren (vgl. die ausgezogenen Kurven in Fig. 2). Auffällig ist jedoch, daß die Richtungsänderung dieser Isothermen bei hohen und tiefen Temperaturen verschiedenes Vorzeichen besitzt, so daß sich die Isothermen bei einer Temperatur von etwa  $20^\circ\text{C}$  schneiden. Unverständlich ist ferner zunächst die Feststellung, daß (vgl. die vorangehende Arbeit, Abschn. I) die Richtungsänderung am Schmelzpunkt des Schwefels erhalten bleibt, wenn statt der reziproken Temperatur des Schwefels der Logarithmus des Dampfdruckes des Schwefels als Ordinate verwendet wird (vgl. Fig. 3). Der Leitfähigkeitskörper ( $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ) reagiert also bei gegebener Temperatur auf den Schwefeldruck der Umgebung nach verschiedenen Gesetzen, wenn der umgebende Schwefeldampf mit flüssigem bzw. mit festem Schwefel im Gleichgewicht ist. Es entsteht die Frage: Woher „weiß“ der Leitfähigkeitskörper, ob der als Drucklieferant wirksame Schwefel fest oder flüssig ist? Zur Deutung dieses Phänomens wurde folgende Vorstellung entwickelt.

Es sei  $T_{\text{Ag}_2\text{S}} > T_s$ , im Leitfähigkeitsgefäß bestehe also ein Temperaturgefälle. Demzufolge

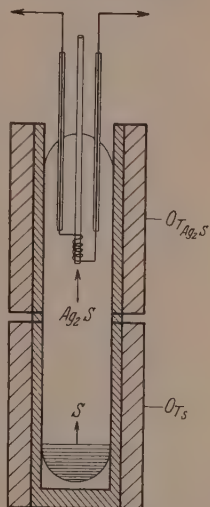


Fig. 1. Leitfähigkeitsgefäß ohne Kapillare.

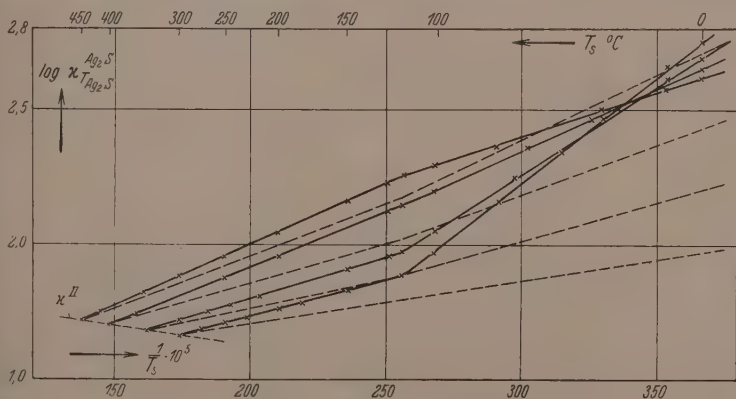


Fig. 2. Leitfähigkeitsisothermen:  $\kappa_{T_{\text{Ag}_2\text{S}}}^{\text{Ag}_2\text{S}} = f(1/T_s)$ .

× — × gemessen im Leitfähigkeitsgefäß ohne Kapillare.  
 - - - - - " " " " mit

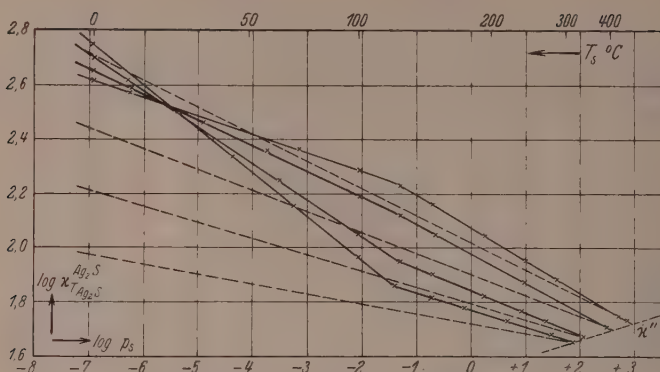


Fig. 3. Leitfähigkeitsisothermen:  $\log \kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(\log p_s)$ .

×——× gemessen im Leitfähigkeitsgefäß ohne Kapillare.  
 - - - - - " " " " mit " "

ist zwar der Druck ( $p_s$ ), nicht aber die Konzentration ( $c_s$ ) räumlich konstant. Es läßt sich nun zeigen, daß die Konzentration  $c_s$  unter diesen Bedingungen auch bei vorgegebener Temperatur ( $T_{Ag_2S}$ ) und bei vorgegebenem Druck ( $p_s$ ) räumlich nicht eindeutig definiert ist, sondern noch von der Form des Gefäßes abhängt. Im Schwefeldampf sind nach W. PREUNER<sup>1)</sup> wenigstens drei Molekülsorten anzunehmen, die nach der Gleichung:



ein temperaturabhängiges Gleichgewichtssystem bilden. In einem homogenen Gasraum (Leitfähigkeitsgefäß) vom Druck  $p_s$  in dem ein Temperaturgefälle vorhanden ist, sind daher in verschiedenen temperierten Raumteilen die Partialdrücke der einzelnen Molekülsorten verschieden:

$$p_{S_8}^{T_1} \neq p_{S_8}^{T_2}; \quad p_{S_6}^{T_1} \neq p_{S_6}^{T_2}; \quad p_{S_2}^{T_1} \neq p_{S_2}^{T_2}; \quad (p_{S_1}^{T_1} \neq p_{S_1}^{T_2}), \quad (2)$$

wobei natürlich die Bedingung erfüllt sein muß:

$$p_{S_8}^{T_1} + p_{S_6}^{T_1} + p_{S_2}^{T_1} (+ p_{S_1}^{T_1}) = p_{S_8}^{T_2} + p_{S_6}^{T_2} + (p_{S_2}^{T_2} + p_{S_1}^{T_2}) = p_s. \quad (3)$$

Da im Sinne der Gleichgewichtsgleichung [Gleichung (1)] die Dissoziation mit steigender Temperatur von links nach rechts fortschreitet, so kann jedenfalls für  $T_1 > T_2$  angenommen werden, daß die Beziehung gilt:

$$p_{S_8}^{T_1} < p_{S_8}^{T_2}; \quad p_{S_2}^{T_1} > p_{S_2}^{T_2}.$$

<sup>1)</sup> W. PREUNER und SCHUPP, Z. physik. Chem. 68 (1910) 129.

Falls die Räume von der Temperatur  $T_1$  und  $T_2$  frei miteinander kommunizieren, wird daher zum Ausgleich der Unterschiede der Partialdrucke eine Diffusion der Moleküle  $S_g$  und  $S_2$  in Richtung des Partialdruckgefälles stattfinden, wie es in Fig. 4 angedeutet ist. Dieser Vorgang, der noch von dem LUDWIG-SORET-Effekt überlagert sein wird, führt zu einem stationären Zustand, der dadurch charakterisiert ist, daß die stationären Partialdrucke mit den Gleichgewichtspartialdrucken nicht identisch sind. Insbesondere werden folgende Beziehungen gelten ( $T_1 > T_2$ ):

$$\left. \begin{aligned} p_{S_2}^{T_1}(\text{stat.}) &< p_{S_2}^{T_1}(\text{Gleichgew.}) \\ p_{S_g}^{T_1}(\text{stat.}) &> p_{S_g}^{T_1}(\text{Gleichgew.}) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} p_{S_2}^{T_2}(\text{stat.}) &> p_{S_2}^{T_2}(\text{Gleichgew.}) \\ p_{S_g}^{T_2}(\text{stat.}) &< p_{S_g}^{T_2}(\text{Gleichgew.}) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Außer diesen Gleichgewichten bzw. stationären Zuständen in der Gasphase, sind noch die entsprechenden Gleichgewichte der einzelnen Molekülsorten an der Phasengrenze: Schwefel (fest)/Schwefel (Gas) bzw. Schwefel (flüssig)/Schwefel (Gas) zu berücksichtigen, wie es in Fig. 4 schematisch angedeutet ist. Auf Grund dieses Schemas wird qualitativ verständlich, daß es für die Ausbildung des stationären Zustandes im nichtisothermen Reaktionsraum nicht gleichgültig ist, ob die Gasphase mit festem oder flüssigem Schwefel in Berührung steht. Die Richtigkeit dieser Überlegung kann in mehrfacher Weise experimentell geprüft werden.

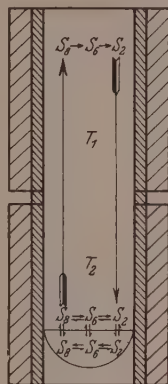


Fig. 4. Schematische Darstellung des stationären Zustandes in nicht isothermen Räumen bei freier Konvektion.

## 2. Leitfähigkeitsgefäß mit einer Kapillare.

$$\log \kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(1/T_S) \quad \text{bzw.} \quad \log \kappa_{T_{Ag_2S}}^{Ag_2S} = f(\log p_S)$$

Ausgehend von der Überlegung, daß die Ausbildung des stationären Zustandes im Gasraum nur bei freier Kommunikation zwischen den einzelnen verschiedenen temperierten Räumen möglich ist, wurden die Messungen mit einem zweiten Leitfähigkeitsgefäß (vgl. Fig. 5) wiederholt. Dieses unterschied sich von dem zuerst verwendeten dadurch, daß der isotherme Schwefelraum ( $T_S$ ) von dem isothermen Leitfähigkeitsraum ( $T_{Ag_2S}$ ) durch eine etwa 8 cm lange Kapillare von 3 mm Durchmesser getrennt war. Ein Temperaturgefälle

war nur im Bereich der Kapillare vorhanden. Der Durchmesser der Kapillare war groß gegenüber der freien Weglänge des Gases, die Länge jedoch ausreichend um die freie Kommunikation zwischen den beiden isothermen Räumen zu verhindern. Der Schwefeldampf im Leitfähigkeitsraum befand sich also in dem zur Temperatur  $T_{Ag_2S}$  und zum Druck  $p_S$  gehörigen Gleichgewicht. Das Ergebnis dieser Meßreihe ist bereits in der vorangehenden Arbeit (vgl. Fig. 2 und 3) verwendet worden. Zum Vergleich mit den ohne Kapillare gewonnenen

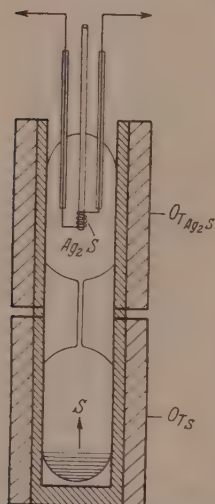


Fig. 5. Leitfähigkeitsgefäß mit Kapillare.

Werten sind die Isothermen in Fig. 2 und 3 noch einmal eingezeichnet worden (vgl. die gestrichelt gezeichneten Kurven). Am Sättigungspunkt ( $T_{Ag_2S} = T_S$ ) sind die in beiden Anordnungen gemessenen Werte identisch, da in diesem Fall kein Temperaturgefälle im Leitfähigkeitsgefäß vorhanden ist. (Die Kurve  $\kappa^{II}$  entspricht auch hier der in Fig. 1 der vorhergehenden Arbeit eingezeichneten Sättigungskurve der Leitfähigkeit.) Bei allen anderen Temperaturen weichen die mit und ohne Kapillare gemessenen Isothermen stark voneinander ab. In qualitativer Hinsicht ist folgendes bemerkenswert: Die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers, das mit im thermischen Gleichgewicht befindlichen Schwefeldampf in Berührung steht (Gleichgewichtszustand, Leitfähigkeitsgefäß mit Kapillare), ist im allgemeinen kleiner als die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers, das mit Schwefeldampf in

Berührung steht, dessen Gleichgewicht gestört ist. (Stationärer Zustand, Leitfähigkeitsgefäß ohne Kapillare.) Dies bedeutet, da die Leitfähigkeit mit steigendem Schwefeldruck abnimmt, daß bei gegebenem Schwefeldruck der „wirksame Druck“ bei eingestelltem Gleichgewicht (Gefäß mit Kapillare) größer ist, als bei freier Kommunikation (Gefäß ohne Kapillare). Im Sinne des in Fig. 4 dargestellten Schemas kann daher geschlossen werden, daß für die Leitfähigkeitsänderung die kleinen Moleküle ( $S_2$  bzw.  $S_1$ ) wirksamer sind, als die großen ( $S_8$ ).

Der sichere Beweis dafür, daß die vorgeschlagene Deutung des Effekts richtig ist, ist die Feststellung, daß sich geradlinige Leitfähigkeits-Isothermen ergeben, wenn die Ordinate  $1/T_S$  durch  $\log p_S$

ersetzt wird, und zwar ohne Rücksicht darauf, ob  $T_S$  größer oder kleiner als die Schmelztemperatur des Schwefels ( $T_S^*$ ) ist (vgl. die gestrichelt gezeichneten Kurven in Fig. 3). Der durch eine Kapillare vom Schwefelraum getrennte Leitfähigkeitskörper „weiß“ also nicht mehr, ob der Schwefel fest oder flüssig ist.

### 3. Leitfähigkeitsgefäß mit zwei Leitfähigkeitskörpern.

Um die Richtigkeit der durch Fig. 4 zum Ausdruck gebrachten Deutung des neu gefundenen Effekts möglichst vielseitig experimentell zu begründen, wurden zwei weitere in Fig. 6a und b dargestellte

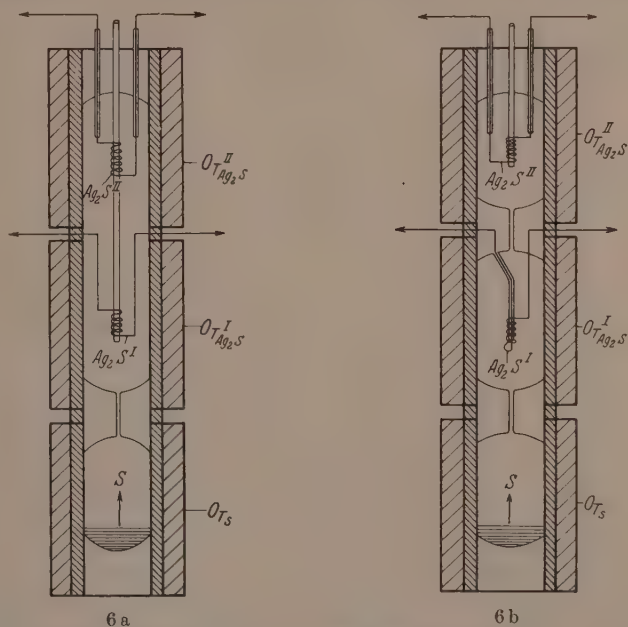


Fig. 6a. Leitfähigkeitsgefäß mit zwei Leitfähigkeitskörpern und einer Kapillare.  
Fig. 6b. Leitfähigkeitsgefäß mit zwei Leitfähigkeitskörpern und zwei Kapillaren.

Leitfähigkeitsgefäße konstruiert. In beiden ist wieder der Schwefelraum durch eine Kapillare vom Leitfähigkeitsraum getrennt. Im Leitfähigkeitsraum sind zwei Leitfähigkeitskörper angebracht, die unabhängig voneinander auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden können. Die beiden Gefäße unterscheiden sich voneinander dadurch, daß in einem Falle (Fig. 6a) die beiden Leitfähigkeitsräume



durch eine zweite Kapillare voneinander getrennt sind, im anderen (Fig. 6b) nicht. Bei gegebenem Schwefeldruck  $p_S$ , der der Temperatur des Schwefelraums  $T_S$  entspricht, ist zunächst, falls die Temperaturen der beiden Leitfähigkeitsräume gleich sind [ $T_{Ag_2S}^I = T_{Ag_2S}^{II}$ ], die

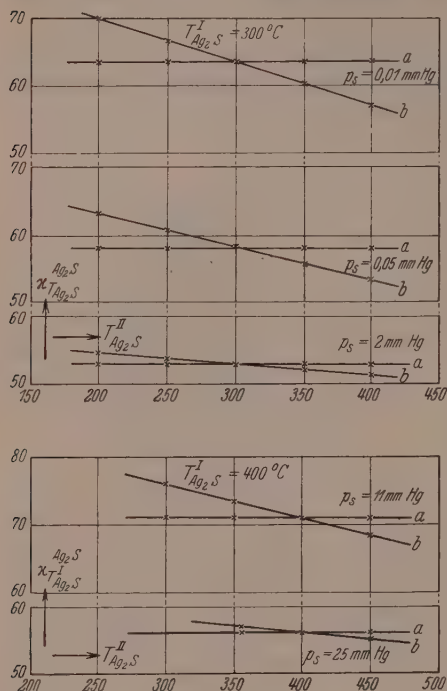


Fig. 7. Leitfähigkeitsmessungen im L-Gefäß mit zwei Leitfähigkeitskörpern.  $\kappa_{Ag_2S} = f(T_{Ag_2S}^{II})$ .

Kurve a: L-Gefäß mit zwei Kapillaren;

Kurve b: L-Gefäß mit einer Kapillare.

Leitfähigkeit der beiden Leitfähigkeitskörper gleich groß, unabhängig davon, ob die Leitfähigkeitsräume durch eine Kapillare getrennt sind oder nicht. Verändert man nun bei konstanter Temperatur des Leitfähigkeitsraumes  $T_{Ag_2S}^I$  die Temperatur des zweiten (äußeren) Leitfähigkeitsraumes  $T_{Ag_2S}^{II}$ , so bleibt die Leitfähigkeit des in dem Raum I befindlichen Leitfähigkeitskörpers unverändert, falls beide Räume durch eine Kapillare getrennt sind. Dasselbe gilt für den in Raum II befindlichen Leitfähigkeitskörper, falls dessen Temperatur konstant gehalten und die des Raumes I geändert wird (vgl. Fig. 7, Kurve a). Führt man dagegen die gleichen Operationen mit dem Leitfähigkeitsgefäß b durch, in dem die beiden Räume nicht

Ferner ist bei konstanter Temperaturdifferenz die Leitfähigkeitsdifferenz um so größer, je kleiner der konstante Druck  $p_s$  ist; bei konstantem Druck  $p_s$  ist sie um so kleiner, je höher die Temperatur ist. Wie wohl ohne nähere Erläuterung verständlich ist, entspricht dieser Effekt im Sinne des in Fig. 4 dargestellten Schemas qualitativ vollkommen der Erwartung. Insbesondere bestätigt die Richtung der Leitfähigkeitsänderung wiederum den Schluß, daß der wirksame Schwefeldruck von den kleineren Schwefelmolekülen ausgeübt wird.

Durch das Ergebnis der in Abschnitt I, 1 und I, 2 durchgeführten Untersuchungen wird nunmehr auch verständlich, daß die vom Schwefelsilber absorbierten Schwefelmengen in einem Absorptionsgefäß ohne Kapillare kleiner sind als in einem Gefäß mit Kapillare, in dem der Schwefel im Absorptionsraum sich im thermischen Gleichgewicht befindet (vgl. die vorangehende Arbeit, Abschn. II).

## II. Strömungsmethode zur Messung der Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes.

Die vorstehend beschriebenen Effekte würden auch im Sinne des zur Deutung benutzten Schemas unverständlich sein, wenn angenommen werden müßte, daß die Einstellung des Schwefeldampfgleichgewichtes unendlich schnell verläuft. In diesem Falle müßte vielmehr erwartet werden, daß in jedem Teilraum des Leitfähigkeitsgefäßes stets und unabhängig von der Gestalt der Gefäße die der Temperatur des Teilraumes entsprechenden Gleichgewichts-Partialdrucke vorhanden sind. Die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers müßte daher bei vorgegebenem Druck ebenfalls allein durch die Temperatur des Teilraumes bestimmt sein. Aus der Tatsache, daß die beschriebenen Effekte existieren, muß daher umgekehrt geschlossen werden, daß die Dissoziation bzw. die Rekombination des Schwefeldampfes ein verhältnismäßig langsam verlaufender Vorgang ist. Da die Änderung des Dissoziationszustandes bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck durch die Änderung der Leitfähigkeit eines mit dem Schwefeldampf in Berührung stehenden Schwefelsilberdrahtes gemessen werden kann, so erschien es aussichtsreich, Leitfähigkeitsmessungen zur Bestimmung der Dissoziations- bzw. Rekombinationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes auszunutzen. Da andererseits auch die Leitfähigkeitsänderung des Schwefelsilbers der Druckänderung der umgebenden Atmosphäre mit einer gewissen Trägheit folgt, so erschien zur Messung eine Strömungsmethode am geeignetsten,

die es gestattet, Leitfähigkeitsmessungen bei stationärer räumlicher Schwefelkonzentration durchzuführen. Es wurde folgende Anordnung (vgl. Fig. 8) benutzt:

Ein etwa 25 mm breites Glasrohr war durch zwei Kapillaren in drei Räume geteilt, die durch elektrische Öfen auf verschiedene Temperaturen erhitzt werden konnten. Im Raum *a* befand sich Schwefel, in Raum *c* war ein in Form einer flachen Spirale angeordneter Schwefelsilberdraht als Leitfähigkeitskörper in der Längsrichtung des Rohres verschiebbar angeordnet. Das Glasrohr, das als Träger des Leitfähigkeitskörpers diente, war wenig enger als das äußere Rohr. Der Zwischenraum zwischen beiden Rohren wirkte daher als eine weitere nach außen abschließende Kapillare. Von der

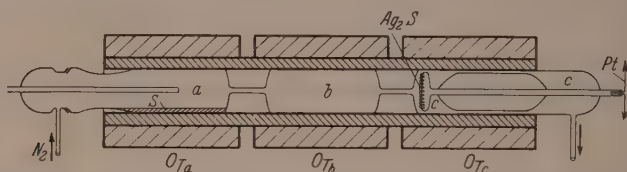


Fig. 8. Apparat zur Messung der Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes.

Schwefelseite des Rohres her wurde in das Gefäß Stickstoff eingeleitet, der sich in Raum *a* mit Schwefeldampf sättigte. Die Temperatur im Raum *b* ( $T_b$ ) wurde so gewählt, daß sie einmal höher, einmal niedriger war als im Raum *c* ( $T_c$ ). Auf diese Weise konnte die Einstellung des Schwefeldampfgleichgewichts nach dem Eintritt in den auf konstante Temperatur erhitzten Raum *c* von beiden Seiten her verfolgt werden. Dies geschah dadurch, daß die Leitfähigkeit des Schwefelsilbers in Abhängigkeit von der Entfernung zur Eintrittskapillare im Raum *c* gemessen wurde. Bei Kenntnis der Strömungsgeschwindigkeit und des jeweiligen Volumens zwischen Kapillare und Leitfähigkeitskörper konnte auch die Verweilzeit des Schwefeldampfes im Reaktionsraum berechnet werden. Mit Hilfe eines Thermoelements wurde kontrolliert, daß die Temperatur im Raum *c* räumlich konstant war. Wie die in Fig. 9 dargestellten Versuche erkennen lassen, ist auch in dieser Anordnung ein deutlicher Leitfähigkeitseffekt vorhanden. Die gestrichelte Gerade (Fig. 9) gibt den Leitfähigkeitswert bei eingestelltem thermischem Gleichgewicht des Schwefeldampfes an. Die gefundene Leitfähigkeit ist höher als dieser,

wenn der Schwefeldampf vor Eintritt in den Leitfähigkeitsraum unterkühlt war ( $T_b < T_c$ ), sie ist niedriger, wenn der Schwefeldampf vorher überhitzt war ( $T_b > T_c$ ) und zwar um so mehr, je höher die Erhitzungs-

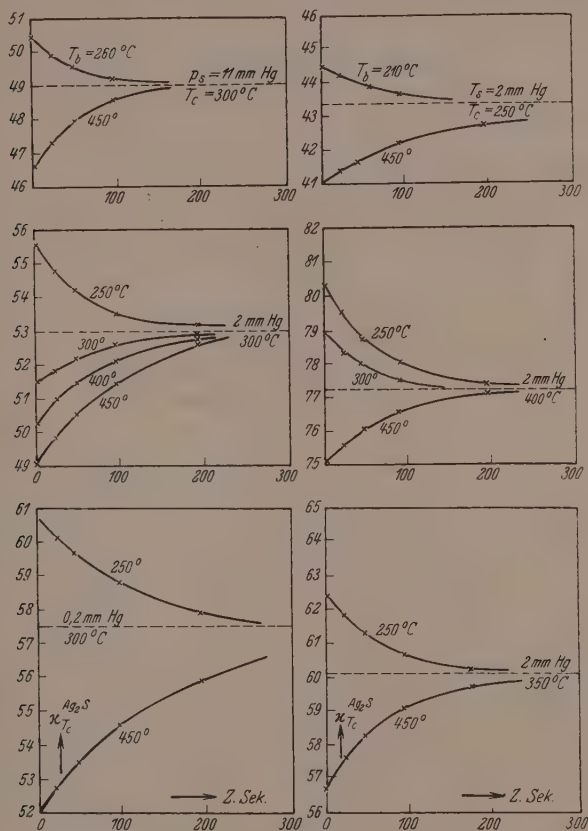


Fig. 9. Leitfähigkeit des  $\text{Ag}_2\text{S}$  im überhitzten ( $T_b > T_c$ ) bzw. im unterkühlten ( $T_b < T_c$ ) Schwefeldampf.

-----  $T_b = T_c$ .       $\times$ — $\times$   $T_c \leq T_b$ .

temperatur bzw. je tiefer die Unterkühlung war. Der Gleichgewichtswert der Leitfähigkeit wird nach einem Zeitgesetz der ersten Ordnung erreicht. Die „Halbwertszeit“ ist von der Größenordnung einer Minute.

Es ist naheliegend, sich die Frage vorzulegen, welcher von den Dissoziationsvorgängen durch unsere Messungen erfaßt wird. Die Beantwortung dieser Frage ist auch im Hinblick auf die Kinetik der Schwefelwasserstoffreaktion von wesentlichem Interesse. Unter Benutzung der Ergebnisse der PREUNERSchen Untersuchungen über das Schwefeldampfgleichgewicht erscheint eine weitergehende kinetische Analyse grundsätzlich möglich. Sie soll in einer späteren Arbeit behandelt werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung der vorliegenden Untersuchung durch Bereitstellung von Mitteln.

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.



## Bestimmung von Kristallitgrößen aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen.

Von

Th. Schoon und R. Haul.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 7. 39.)

Eine Bestimmung der Größe ultramikroskopischer Kristallite aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen ist möglich; ihre Genauigkeit entspricht der mit Röntgenstrahlen erreichbaren. Notwendig ist, daß gleichzeitig mit dem zu untersuchenden Präparat ein Standardpräparat aufgenommen wird, welches frei von Teilchengrößenverbreiterung ist. Die Methode erscheint brauchbar im Bereiche der Teilchengrößen von etwa 70 Å bis zu 10 Å; sie liefert bei kleinsten Teilchen sicherere Ergebnisse als die Röntgenmethode und geht über deren Anwendungsbereich hinaus.

Kristallitgrößen wurden bestimmt für  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ -Präparate, die durch Zersetzung von Eisencarbonyl in Gegenwart von  $O_2$  bei verschiedenen Temperaturen hergestellt waren. Die kleinste dabei gefundene Kristallitgröße von etwa 17 Å wird als die Größe der kleinsten stabilen Keime des  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  angesehen. Zu einer Entscheidung über die von LENNARD-JONES aufgestellten Theorie einer Veränderung des Gitters für kleinste Teilchen reicht die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung im Gebiet der Teilchengrößen von etwa 20 Å vorerst nicht aus.

Für Röntgenstrahlen sind die Beziehungen, welche zwischen der Breite der DEBYE-SCHERRER-Ringe und der mittleren Größe der im Pulver enthaltenen Primärkristallite bestehen, durch die Arbeiten von SCHERRER<sup>1)</sup>, v. LAUE<sup>2)</sup>, BRAGG<sup>3)</sup>, JONES<sup>4)</sup> u. a. weitgehend geklärt. Für die praktische Anwendung wurde diese Methode der Teilchengrößenbestimmung insbesondere von BRILL und Mitarbeitern<sup>5)</sup> ausgebaut; eine letzte methodische Vereinfachung wurde 1938 von JONES<sup>4)</sup> vorgeschlagen.

Rein formal kann die Elektronenwelle einem Röntgenstrahl sehr kurzer Wellenlänge gleichgesetzt werden, und man darf erwarten,

1) P. SCHERRER, Göttinger Nachr. **1918**, 98. Vgl. auch ZSIGMONDY, Kolloidchemie. 3. Aufl. Leipzig. S. 192. 2) M. v. LAUE, Z. Kristallogr. **64** (1926) 115. 3) W. L. BRAGG, Crystalline State **1** (1933) 189. 4) F. W. JONES, Proc. Roy. Soc. London **166** (1938) 16. 5) R. BRILL, Z. Kristallogr. **68** (1928) 387. R. BRILL und H. PELZER, Z. Kristallogr. **72** (1929) 389; **74** (1930) 148.

daß in erster Näherung bei der Streuung von schnellen Elektronen an feinkristallinen Pulvern die gleichen Erscheinungen auftreten, wie bei der Streuung von Röntgenstrahlen, und daß die dort geltenden Beziehungen sinngemäß übertragen werden können. Diese Auffassung wurde bereits von MONGAN<sup>1)</sup>, EISENHUT und KAUPP<sup>2)</sup>, BRILL<sup>3)</sup> u. a. vertreten. Diese Autoren geben zum Teil auch Kristallitgrößen an, die aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen berechnet waren. Es werden jedoch keine genaueren Angaben gemacht, nach welchen Teilchengrößenbestimmungen mit Elektronenstrahlen durchgeführt werden können. Es erscheint andererseits wertvoll, diese Methodik auszubauen, da bei sehr geringen Größen der kohärentstreuenden Bereiche, wie schon BRILL<sup>3)</sup> zeigte, die Elektronenbeugungsringe eine geringere Verbreiterung zeigen müssen als Röntgeninterferenzen.

Für die Teilchengrößenverbreiterung  $\beta$  gilt nämlich:

$$\beta = \frac{C \cdot d \cdot \tan \vartheta/2}{\varepsilon}, \quad (1)$$

wobei  $C$  eine Konstante,  $d$  der zur betrachteten Interferenz gehörige Netzebenenabstand,  $\varepsilon$  die Teilchengröße senkrecht zur reflektierenden Ebene und  $\vartheta/2$  der BRAGGSche Winkel ist. Aus Formel (1) geht hervor, daß für kleine  $\vartheta/2$  die Teilchengrößenverbreiterung ebenfalls klein wird. Den Elektronenbeugungsringen entsprechen  $\vartheta/2$  von  $0^\circ$  bis  $5^\circ$ , so daß tatsächlich bei sehr kleinen Teilchen, also großer Verbreiterung, die Elektronenbeugung Vorteile gegenüber der Röntgenmethode aufweisen sollte.

### 1. Theoretische Grundlagen.

Die Übertragung der LAUESchen Gedankengänge auf den Fall schneller Elektronen stammt von BRILL<sup>4)</sup>. Es resultiert

$$\beta = \frac{6 \cdot 6}{\cos \vartheta/2} \cdot \frac{\eta}{\omega} \quad (2)$$

$\eta$  variiert dabei je nach dem Kristallsystem,  $\omega$  ist eine von der Interferenzfunktion abhängige Konstante. Für kubische Kristalle gilt

$$\eta = \lambda/4 \pi \varepsilon, \quad (3)$$

wobei  $\lambda$  die DE BROGLIE-Wellenlänge der Elektronen bedeutet. Für

<sup>1)</sup> CH. MONGAN, *Helv. phys. Acta* **5** (1932) 341. <sup>2)</sup> O. EISENHUT und E. KAUPP, *Z. Elektrochem.* **37** (1931) 466. <sup>3)</sup> R. BRILL, *Kolloid-Z.* **69** (1934) 301.

<sup>4)</sup> R. BRILL, *Z. Kristallogr.* **87** (1934) 275.

das kubische System und  $\omega = 0.55^1$ ) ergibt sich aus Gleichungen (2) und (3) die SCHERRERSche Beziehung:

$$\beta = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\cos \vartheta/2 \cdot \varepsilon} \quad (4)$$

Die Teilchengrößen-Verbreiterung  $\beta$  erhält man aus der gemessenen Halbwertsbreite  $B$  der betrachteten Interferenz und der Breite des Elektronenbündels  $b^+$  nach der von SCHERRER angegebenen Beziehung

$$B = \beta + b^+ \quad (5)$$

Nach Umrechnung von Winkelbreite auf lineare Breite ergibt sich für die Teilchengröße  $\varepsilon$

$$\varepsilon = \frac{0.94 \cdot \lambda \cdot L}{\beta \cdot \cos \vartheta/2} \quad (6)$$

$L$  bedeutet den Abstand des Präparates zur Platte. Nach JONES enthielt die LAUESche Berechnung von  $\omega$  einen kleinen Fehler. Nach einer anderen Rechenmethode findet JONES

$$\varepsilon = \frac{\lambda \cdot L}{\beta \cdot \cos \vartheta/2} \quad (7)$$

Für Elektroneninterferenzen bei Verwendung von Beschleunigungsspannungen über 30000 Volt gilt:  $\vartheta/2 < 5^\circ$  und  $\cos \vartheta/2 > 0.996$ . Da  $\cos \vartheta/2$  nicht mehr als etwa 0.4% von der Einheit abweicht, kann für praktischen Kristallitgrößenbestimmung ohne Bedenken  $\cos \vartheta/2 = 1$  gesetzt werden. Eine experimentelle Prüfung der Formeln (5) und (7) ist bisher nicht bekannt geworden, vermutlich weil es sehr schwierig ist, die Breite des Elektronenbündels  $b^+$  direkt zu bestimmen. Auf diesen Umstand wies zuerst BEISCHER<sup>2)</sup> hin. Nun zeigte JONES für Röntgenstrahlen, daß die Teilchengrößenverbreiterung  $\beta$  aus den gemessenen Halbwertsbreiten der untersuchten Substanz  $B$  und derjenigen einer beigemischten Vergleichssubstanz  $b$ , die keine Teilchengrößen-Verbreiterung aufweist, ermittelt werden kann. Alle apparativ bedingten Einflüsse auf die Linienbreiten gelten bei dem JONESschen Verfahren für beide Systeme von Interferenzen gleichmäßig und können demzufolge unberücksichtigt bleiben. Dies Verfahren kann auf die Elektronenbeugung sinngemäß übertragen werden. Bei dem von THIESSEN und SCHOON<sup>3)</sup> beschriebenen Gerät zur Elektronenbeugung ist es möglich, auf der gleichen Platte Beugungsbilder zweier

<sup>1)</sup>  $\omega = 0.55$  ist von M. v. LAUE für Röntgenstrahlen berechnet worden.  
<sup>2)</sup> D. BEISCHER, Z. Elektrochem. **44** (1938) 375.    <sup>3)</sup> P. A. THIESSEN und F. H. SCHOON, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 195.

Substanzen zu fixieren, man kann also ohne Schwierigkeit Beugungsbilder von einem zu vermessenden Präparat und einem Vergleichspräparat ohne Teilchengrößen-Verbreiterung erhalten. Da hierbei zwei verschiedene Präparate Verwendung finden, können die Halbwertsbreiten allerdings durch verschiedene Absorptionsverhältnisse unkontrollierbar beeinflusst werden. Nach K. MOLIERE<sup>1)</sup> ist bei hoher Absorption eine Verschärfung der Interferenzen zu erwarten. Bei nur einem Präparat bestehen jedoch, da  $\vartheta/2$  nur um wenige Grade variiert, für alle Interferenzen etwa gleiche Absorptionsverhältnisse. Falls nun nachgewiesen werden kann, daß die Halbwertsbreite der Interferenzen innerhalb der Fehlergrenzen der Messung von der Absorption nicht beeinflusst wird, läßt sich das von JONES vorgeschlagene Verfahren auch für Elektronenbeugung verwenden. Dieser Nachweis wird in Abschn. 2 geführt werden. Man kann dann gemäß der SCHERRERSchen Korrektionsformel (5) die Halbwertsbreite  $b$  der Eichlinien gleich der Breite des primären Elektronenstrahls  $b^-$  setzen. Theoretisch ist dies nicht streng zulässig, da auf Grund der BETHESchen Theorie<sup>2)</sup> die Halbwertsbreite einer Elektronenbeugungslinie beim unendlich ausgedehnten Kristall, sowie parallelem und unendlich feinem Primärstrahl durch alle FOURIER-Koeffizienten des Potentials bestimmt wird. In erster Näherung gilt<sup>1)</sup> indes

$$b_1 = C_1 \cdot V_{hkl},$$

dabei bedeutet  $C_1$  eine Konstante und  $V_{hkl}$  den zur reflektierenden Ebenenschar gehörigen FOURIER-Koeffizienten des Potentials. Dem Absorptionseinfluß trägt man in erster Näherung Rechnung durch einen Faktor

$$b_2 = F(D),$$

wobei  $F$  eine Funktion der Dichte  $D$  des Präparates bezeichnet. Der Einfluß der Präparatdimensionen muß weiter durch ein winkelabhängiges Glied  $b_3 = f(\vartheta/2)$  berücksichtigt werden. Dann kann die gesamte Halbwertsbreite  $b$  einer Interferenzlinie, die von einem Primärstrahl der Breite  $b^-$  stammt, geschrieben werden:

$$b = b^+ + C_1 \cdot V_{hkl} - F(D) + f(\vartheta/2). \quad (8)$$

Für schnelle Elektronen fällt die Winkelabhängigkeit weg, da  $\vartheta/2$  nahe an  $0^\circ$  ist und sich wenig ändert. Der Beitrag der anderen Faktoren außer  $b^+$  zur Halbwertsbreite der Eichlinie wird im nächsten Abschnitt untersucht.

<sup>1)</sup> K. MOLIERE, Ann. Physik (5) 34 (1939) 461.  
87 (1928) 55.

<sup>2)</sup> H. BETHE, Ann. Physik

JONES rechnete für gegebene Interferenzfunktionen  $\beta/B=f(b)$ ,  $B$  us. Dabei bedeuten im oben gebrauchten Sinne  $\beta$  die Teilchenrößenverbreiterung,  $B$  die gemessene Halbwertsbreite des Präparates mit sehr kleinen Teilchen und  $b$  die gemessene Halbwertsbreite des Bezugspräparates ohne Teilchengrößeneinfluß. Aus der graphischen Darstellung dieser Funktionen können dann Werte für  $\beta$  ermittelt werden. Auch nach diesen von JONES angegebenen Korrektionsfunktionen wurden die Teilchengrößenverbreiterungen im folgenden bestimmt.

## 2. Halbwertsbreite für Elektroneninterferenzen ohne Teilchengrößen-Verbreiterung und Interferenzfunktion bei der Elektronenbeugung.

Die im vorigen Abschnitt aufgeworfenen Fragen lassen sich experimentell verhältnismäßig leicht beantworten. Vergleicht man nämlich z. B. Gold und Zinkoxyd, muß bei merkbarem Einfluß der Absorption das Gold geringere Halbwertsbreiten zeigen als  $ZnO$ . Besteht ein nennenswerter Beitrag der FOURIER-Koeffizienten des Potentials, müßten die intensiven Linien verhältnismäßig größere Halbwertsbreiten aufweisen.

Tabelle 1. Blattgold geätzt. Aufnahme 430.

$$2L\lambda = 3\cdot598, \quad L = 30\cdot05 \text{ cm.}$$

Interferenz	Intensität	$\vartheta/2$	$b$ (cm)
(1 1 1)	47	44'	0'0337
(2 0 0)	71	51'	0'0353
(2 2 0)	68	1° 12'	0'0333
(3 1 1)	100	1° 25'	0'0333
(3 3 1)	46	1° 51'	0'0386
(4 2 0)	38	1° 54'	0'0400

Mittelwert:  $b = 0\cdot0357 \pm 0\cdot0012$  cm.

Maximale Abweichung vom Mittelwert etwa 12%.

Tabelle 2.  $ZnO$  aus Lichtbogen auf  $Pt$ -Netz. Aufnahme 430.

$$2L\lambda = 3\cdot598, \quad L = 30\cdot05 \text{ cm.}$$

Interferenz	Intensität	$\vartheta/2$	$b$ (cm)
(1 0 0)	55	37'	0'0354
(0 0 2)	82	40'	0'0370
(1 0 1)	100	41'	0'0400
(1 0 2)	55	54'	0'0340
(1 1 0)	45	1° 3'	0'0340
(1 0 3)	75	1° 10'	0'0333

Mittelwert:  $b = 0\cdot0356 \pm 0\cdot0012$  cm.

Maximale Abweichung vom Mittelwert etwa 12%.



Es zeigt sich also in den Tabellen 1 und 2, daß die Streuung in den Halbwertsbreiten der einzelnen Interferenzen innerhalb der Versuchsfehler liegt. Die Mittelwerte der Halbwertsbreiten für  $Au$  und  $ZnO$  stimmen weitgehend überein. Bei der vorliegenden Versuchsmethode wird also die Halbwertsbreite bei Präparaten ohne Teilchengrößen-Verbreiterung im wesentlichen durch die Breite des Primärstrahles bestimmt. Es gilt daher für die Praxis

$$b = b^+.$$

JONES zeigt, daß die Annahmen über die Interferenzfunktion auf die Teilchengrößenwerte von Einfluß sind. LAUE und BRILL setzen als Interferenzfunktion an

$$f(k \cdot x) = \frac{1}{1 + k^2 x^2}. \quad (9)$$

JONES schlägt die Funktion

$$f(k \cdot x) = \frac{1}{(1 + k^2 x^2)^2} \quad (10)$$

vor, während BRAGG annahm

$$f(k \cdot x) = \frac{\sin^2 kx}{k^2 x^2}. \quad (11)$$

Der experimentell gefundene Linienverlauf wurde nun mit den Interferenzfunktionen von LAUE und BRAGG verglichen (Fig. 1). Die Übereinstimmung ist nicht völlig überzeugend. Offensichtlich ist die

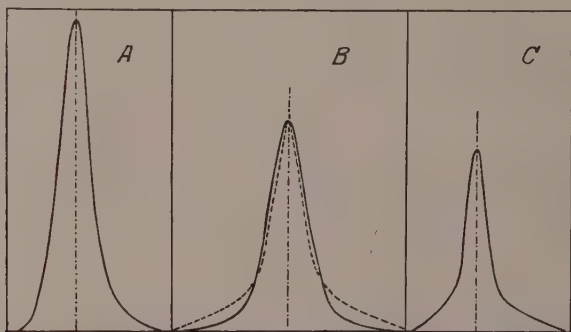


Fig. 1. Vergleich der experimentellen und theoretischen Interferenzfunktionen.

A: (102)-Linie von  $ZnO$ ,

B: ———  $f(k(x)) = \frac{1}{1 + k^2 x^2}$  (LAUE),

B: - - - -  $f(k(x)) = \frac{\sin^2 kx}{k^2 x^2}$  (BRAGG),

C: (311)-Linie von  $Au$ .

experimentelle Funktion nicht symmetrisch und würde durch eine MAXWELL-Funktion wahrscheinlich besser darzustellen sein. Vermutlich sind diese Abweichungen durch Beiträge der inkohärent gestreuten Elektronen bedingt, welche sich nur sehr schwer von der kohärenten Streuung vollständig abtrennen lassen. Es soll deshalb auf diese Abweichungen der Linienform bei den Elektroneninterferenzen von derjenigen bei Röntgeninterferenzen nicht näher eingegangen werden, insbesondere da sie die Ergebnisse der Teilchengrößenbestimmung nicht wesentlich beeinflussen dürften.

### 3. Technische Durchführung der Kristallitgrößenbestimmung mit Elektronenstrahlen.

Als Bezugssystem diene bei den folgenden Versuchen dünn geätztes Blattgold. Die Eisen(III)-Oxydpräparate wurden durch Zersetzung und gleichzeitige Oxydation von Eisenpentacarbonyl bei ver-

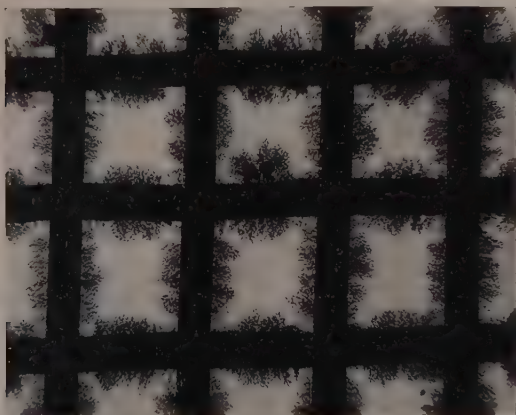


Fig. 2. Mikrophotogramm eines  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Präparates ( $T=395^\circ\text{C}$ ) auf Platinnetz (etwa 12fach vergrößert).

schiedenen Temperaturen hergestellt<sup>1)</sup> und aus aerokolloider Zerteilung auf feinmaschige Platinnetze niedergeschlagen (Fig. 2). Die erhaltenen Beugungsbilder (Fig. 3 und 4) wurden mit einem Zeißschen

<sup>1)</sup> Bezüglich weiterer Einzelheiten der Darstellung der untersuchten Eisen(III)-Oxydpräparate vgl. R. HAUL und Th. SCHOON (Z. Elektrochem., Tagungsheft der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 1939, im Druck).

daß in erster Näherung bei der Streuung von schnellen Elektronen an feinkristallinen Pulvern die gleichen Erscheinungen auftreten, wie bei der Streuung von Röntgenstrahlen, und daß die dort geltenden Beziehungen sinngemäß übertragen werden können. Diese Auffassung wurde bereits von MONGAN<sup>1)</sup>, EISENHUT und KAUPP<sup>2)</sup>, BRILL<sup>3)</sup> u. a. vertreten. Diese Autoren geben zum Teil auch Kristallitgrößen an, die aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen berechnet waren. Es werden jedoch keine genaueren Angaben gemacht, nach welchen Teilchengrößenbestimmungen mit Elektronenstrahlen durchgeführt werden können. Es erscheint andererseits wertvoll, diese Methodik auszubauen, da bei sehr geringen Größen der kohärentstreuenden Bereiche, wie schon BRILL<sup>3)</sup> zeigte, die Elektronenbeugungsringe eine geringere Verbreiterung zeigen müssen als Röntgeninterferenzen:

Für die Teilchengrößenverbreiterung  $\beta$  gilt nämlich:

$$\beta = \frac{C \cdot d \cdot \tan \vartheta/2}{\varepsilon}, \quad (1)$$

wobei  $C$  eine Konstante,  $d$  der zur betrachteten Interferenz gehörige Netzebenenabstand,  $\varepsilon$  die Teilchengröße senkrecht zur reflektierenden Ebene und  $\vartheta/2$  der BRAGGSche Winkel ist. Aus Formel (1) geht hervor, daß für kleine  $\vartheta/2$  die Teilchengrößenverbreiterung ebenfalls klein wird. Den Elektronenbeugungsringen entsprechen  $\vartheta/2$  von  $0^\circ$  bis  $5^\circ$ , so daß tatsächlich bei sehr kleinen Teilchen, also großer Verbreiterung, die Elektronenbeugung Vorteile gegenüber der Röntgenmethode aufweisen sollte.

### 1. Theoretische Grundlagen.

Die Übertragung der LAUESchen Gedankengänge auf den Fall schneller Elektronen stammt von BRILL<sup>4)</sup>. Es resultiert

$$\beta = \frac{6.6}{\cos \vartheta/2} \cdot \frac{\eta}{\omega}, \quad (2)$$

$\eta$  variiert dabei je nach dem Kristallsystem,  $\omega$  ist eine von der Interferenzfunktion abhängige Konstante. Für kubische Kristalle gilt

$$\eta = \lambda/4 \pi \varepsilon, \quad (3)$$

wobei  $\lambda$  die DE BROGLIE-Wellenlänge der Elektronen bedeutet. Für

<sup>1)</sup> CH. MONGAN, *Helv. phys. Acta* **5** (1932) 341. <sup>2)</sup> O. EISENHUT und E. KAUPP, *Z. Elektrochem.* **37** (1931) 466. <sup>3)</sup> R. BRILL, *Kolloid-Z.* **69** (1934) 301. <sup>4)</sup> R. BRILL, *Z. Kristallogr.* **87** (1934) 275.

as kubische System und  $\omega = 0.55^1$ ) ergibt sich aus Gleichungen (2) und (3) die SCHERRERSche Beziehung:

$$\beta = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\cos \vartheta/2 \cdot \varepsilon}. \quad (4)$$

Die Teilchengrößen-Verbreiterung  $\beta$  erhält man aus der gemessenen Halbwertsbreite  $B$  der betrachteten Interferenz und der Breite des Elektronenbündels  $b^+$  nach der von SCHERRER angegebenen Beziehung

$$B = \beta + b^+. \quad (5)$$

Nach Umrechnung von Winkelbreite auf lineare Breite ergibt sich für die Teilchengröße  $\varepsilon$

$$\varepsilon = \frac{0.94 \cdot \lambda \cdot L}{\beta \cdot \cos \vartheta/2}. \quad (6)$$

$L$  bedeutet den Abstand des Präparates zur Platte. Nach JONES enthält die LAUESche Berechnung von  $\omega$  einen kleinen Fehler. Nach einer anderen Rechenmethode findet JONES

$$\varepsilon = \frac{\lambda \cdot L}{\beta \cdot \cos \vartheta/2}. \quad (7)$$

Für Elektroneninterferenzen bei Verwendung von Beschleunigungsspannungen über 30000 Volt gilt:  $\vartheta/2 < 5^\circ$  und  $\cos \vartheta/2 > 0.996$ . Da  $\cos \vartheta/2$  nicht mehr als etwa  $0.4\%$  von der Einheit abweicht, kann zur praktischen Kristallitgrößenbestimmung ohne Bedenken  $\cos \vartheta/2 = 1$  gesetzt werden. Eine experimentelle Prüfung der Formeln (5) und (7) ist bisher nicht bekannt geworden, vermutlich weil es sehr schwierig ist, die Breite des Elektronenbündels  $b^+$  direkt zu bestimmen. Auf diesen Umstand wies zuerst BEISCHER<sup>2)</sup> hin. Nun zeigte JONES für Röntgenstrahlen, daß die Teilchengrößenverbreiterung  $\beta$  aus den gemessenen Halbwertsbreiten der untersuchten Substanz  $B$  und derjenigen einer beigemischten Vergleichssubstanz  $b$ , die keine Teilchengrößen-Verbreiterung aufweist, ermittelt werden kann. Alle apparativ bedingten Einflüsse auf die Linienbreiten gelten bei dem JONESschen Verfahren für beide Systeme von Interferenzen gleichmäßig und können demzufolge unberücksichtigt bleiben. Dies Verfahren kann auf die Elektronenbeugung sinngemäß übertragen werden. Bei dem von THIESSEN und SCHOON<sup>3)</sup> beschriebenen Gerät zur Elektronenbeugung ist es möglich, auf der gleichen Platte Beugungsbilder zweier

<sup>1)</sup>  $\omega = 0.55$  ist von M. v. LAUE für Röntgenstrahlen berechnet worden.

<sup>2)</sup> D. BEISCHER, Z. Elektrochem. **44** (1938) 375.

<sup>3)</sup> P. A. THIESSEN und Th. SCHOON, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 195.

#### 4. Abschätzung von Halbwertsbreiten beim Vorliegen überlagerter, stark verbreiteter Linien.

a) Ein einfaches und fast immer anwendbares Verfahren ist unter Voraussetzung der Kenntnis der Linienlage eine graphische Trennung der Gesamtintensität in die einzelnen zusammenwirkenden Interferenzfunktionen (siehe Fig. 5). Oft kann man die höchste Spitze des Komplexes einer einzelnen Linie allein zuschreiben. In anderen Fällen kann die Außenseite einer Bande als sicher nur einer Linie zugehörig betrachtet werden, so daß von dort beginnend die Aufteilung der Intensität auf die einzelnen Linien erfolgen kann. Möglicherweise läßt sich auch in letzterem Falle eine halbe Halbwertsbreite noch direkt vermessen. Dies graphische Verfahren ergibt unter der Voraussetzung gewissenhafter Arbeit verhältnismäßig sichere Meßwerte.

b) Beim Vorliegen eines sehr starke Linienverbreiterung aufweisenden Diagramms II und einer scharfen Aufnahme I der gleichen Substanz kann man auf folgendem Wege eine mittlere Halbwertsbreite  $B_2$  der zu II gehörigen Interferenzen berechnen, wenn man voraussetzt:

1. Das Maximum der Bande in II entspricht der intensivsten Interferenz der betreffenden Linienfolge in I.

2. Das Intensitätsverhältnis der Linien in I und II ist annähernd erhalten geblieben.

Es sei:

$h_{1a}$ : die Höhe der intensivsten Linie  $a$  in I;

$h_{2a}$ : die Höhe der gleichen Linie in II, d. h. die Höhe der Bande;

$I_1$  und  $I_2$  die Summe der Integralintensitäten der die betreffende Linienfolge zusammensetzenden Linien  $a, b, c$  usw. in I bzw. II.

$B_1$  und  $B_2$  die mittlere Halbwertsbreite in I und II.

Nach (12) gilt:

$$B = I/h,$$

$$I_2 = I_{2a} + I_{2b} + I_{2c} + \dots = B_2 \cdot (h_{2a} + h_{2b} + h_{2c} + \dots)$$

$$I_1 = I_{1a} + I_{1b} + I_{1c} + \dots = B_1 \cdot (h_{1a} + h_{1b} + h_{1c} + \dots)$$

$$B_2 = B_1 \cdot \frac{I_2 \cdot h_1}{I_1 \cdot h_2},$$



aus Voraussetzung 1 und 2 folgt:

$$h_{1a} : \Sigma h_1 = h_{2a} : \Sigma h_2;$$

und somit:

$$B_2 = B_1 \cdot \frac{I_2 \cdot h_{1a}}{I_1 \cdot h_{2a}}. \quad (13)$$

c) Falls nur zwei Linien zu trennen sind, deren Intensitätsverhältnis bekannt ist und für welche gleiche Halbwertsbreite angenommen werden darf, kann ein weiteres Verfahren Anwendung finden<sup>1)</sup>. Wenn man die beiden Linien durch die Interferenzfunktion  $f(x)$  mit der Intensität  $J_1$  und  $\varphi(x)$  mit der Intensität  $J_2$  beschreibt, muß gelten:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) dx = J_2/J_1 \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx. \quad (14)$$

Die Halbwertsbreite der aus beiden Linien entstehenden Bande, deren Höhe  $y'_m$  ist, wird:

$$b = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \{f(x) + \varphi(x)\} dx}{y'_m} = \frac{1}{y'_m} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx + \frac{J_2}{J_1} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx \right\}. \quad (15)$$

Kombiniert man (14) und (15) und führt ein  $1 + J_2/J_1 = 1 + C = K$ , wird die Halbwertsbreite der Linie  $f(x)$  mit der Höhe  $y_m$

$$B = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx}{y_m} = \frac{b \cdot y'_m}{K \cdot y_m}. \quad (16)$$

Die Interferenzfunktionen der beiden ursprünglichen Linien sollen jetzt durch Dreiecke angenähert werden können, dann lassen sich leicht (Fig. 6) die folgenden Beziehungen ableiten:

$$\frac{y'_m}{y_m} = \frac{y_m + y\delta}{y_m} = 1 + \frac{y\delta}{y_m} \quad \text{und ferner:} \quad \frac{y\delta}{y_m} = \frac{J_2}{J_1} \cdot \frac{B - \delta}{B}.$$

$\delta$  stellt den Abstand der beiden betrachteten Linien dar. Benutzt man außerdem  $J_2/J_1 = C$  (siehe oben), resultiert aus (16):

$$B = b \cdot \frac{\left\{ 1 + C \cdot \frac{B - \delta}{B} \right\}}{K}. \quad (17)$$

Löst man nach  $B$  auf, erhält man als Endformel für die mittlere Halbwertsbreite der beiden Linien  $b$

$$B = \frac{b}{2} \cdot \left\{ 1 + \sqrt{1 - \frac{4C \cdot \delta}{b \cdot K}} \right\}. \quad (18)$$

<sup>1)</sup> Vgl. zu dieser Rechnung R. BRILL (Z. Kristallogr. 68 (1928) 387).

Dabei bedeutet dann

$b$  = Halbwertsbreite der Bande,

$C$  = Intensitätsverhältnis der beiden in der Bande enthaltenen Linien,

$K = 1 + C$ ,

$\delta$  = Abstand der beiden Linien.

Abstand und Intensitätsverhältnis der beiden Linien müssen bei diesem Verfahren ziemlich genau bekannt sein. Da Vorliegen von

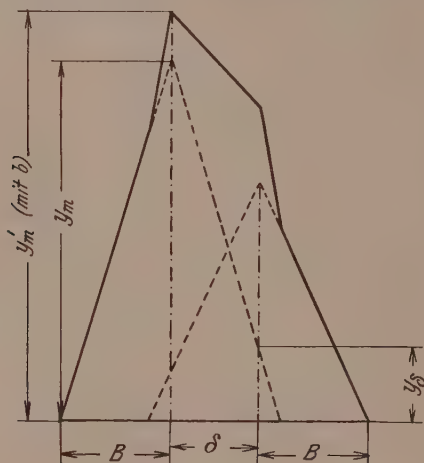


Fig. 6. Berechnung der Halbwertsbreite  $B$  einer Einzelinterferenz aus der Kenntnis der Halbwertsbreite  $b$  einer Bande, des Abstandes  $\delta$  der beiden die Bande bildenden Linien und ihres Intensitätsverhältnisses.

Gitterstörungen, durch welches die Intensitätsverhältnisse gegen den Normalfall verändert werden, nur sehr selten sicher auszuschließen ist, kann die Formel (18) entsprechend wenig Verwendung finden.

## 5. Messungen.

Die nach einer der Methoden in Abschnitt 4 gefundenen Halbwertsbreiten werden nun auf Teilchengrößen ausgewertet.

### 1. Mit der BRILL-SCHERRERSchen Gleichung

$$\varepsilon = \frac{0.94 \cdot \lambda L}{\beta} \quad (6)$$

und der SCHERRERSchen Korrekutionsformel

$$B = \beta + b^+ \quad (5)$$

unter der im Abschnitt 2 bewiesenen Annahme, daß die Halbwertsbreite jedes Präparates ohne Teilchengrößen-Verbreiterung gleich der Breite des Primärstrahles  $b^+$  ist.

### 2. Mit der JONESSchen Gleichung

$$\varepsilon = \frac{\lambda \cdot L}{\beta} \quad (7)$$

$$\text{und} \quad B = \beta + b^+. \quad (5)$$

3. Mit der JONESSchen Gleichung und der von JONES graphisch gegebenen Korrekturfunktion, welche unter Zugrundelegung der LAUESchen Interferenzfunktion berechnet wurde.

4. Mit der JONESSchen Gleichung und der unter Annahme der BRAGGSchen Interferenzfunktion berechneten Korrekturfunktion.

An einem Beispiel soll die Kristallitgrößenbestimmung eingehend behandelt werden. Es handelt sich dabei um ein  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Präparat, das bei  $675^\circ\text{C}$  hergestellt war. Als Bezugssystem dient folgendes  $Au$ -Diagramm:

Tabelle 3. Auswertung der Goldinterferenzen.

Interferenz	$d$ (Å)	$2r$ (cm)	$2L \cdot \lambda$	$b$ (cm)
(1 1 1)	2·332	1·570	3·662	0·039
(2 0 0)	2·020	1·810	3·658	0·039
(2 2 0)	1·428	2·568	3·668	0·029
(3 1 1)	1·218	3·006	3·662	0·037
(3 3 1)	0·927	3·960	3·667	0·036
(4 2 0)	0·904	4·064	3·667	0·037

Im Mittel ergibt sich  $2L \cdot \lambda = 3·664$ ;  $L \cdot \lambda = 1·832$ ;  $b = 0·0362 \pm 0·0014$  cm.

Tabelle 4.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

$2r$ (cm)	$d$ (Å)	$a_w$ (Å)	Interferenz	Intensität	$B$ (cm)
1·265	2·898	(8·20)	(2 2 0)	50	0·078
1·458	2·513	8·34	(3 1 1)	100	0·079
1·764	2·078	8·31	(4 0 0)	26	0·070
2·178	1·683	8·25	(4 2 2)	21	0·068
2·300	1·594	8·28	(5 1 1)	38	0·068
2·502	1·464	8·28	(4 4 0)	66	0·072

Im Mittel wird:  $a_w = 8·29 \pm 0·03$  Å;  $B = 0·0725 \pm 0·0015$  mm.

Bereits aus der in Fig. 4 wiedergegebenen Folge von Ausschnitten aus Elektronenbeugungsaufnahmen erkennt man augenscheinlich, daß die Diagramme der hier untersuchten Präparate sich dem Beugungsbild des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  anschließen. Noch deutlicher geht dieser Befund aus Fig. 7 hervor, in der die durch Planimetrieren der Photometer-

kurve gemessenen Integralintensitäten unter Berücksichtigung der Linienlagen wiedergegeben sind. Zum Vergleich enthält dieses Bild noch das entsprechend dargestellte Diagramm des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Sowohl die Intensitätsverhältnisse als auch die Linienlagen lassen einwandfrei die vorliegenden Präparate als zur kubischen Modifikation des Eisen(III)-Oxyds zugehörig erkennen. Besonders kennzeichnend ist

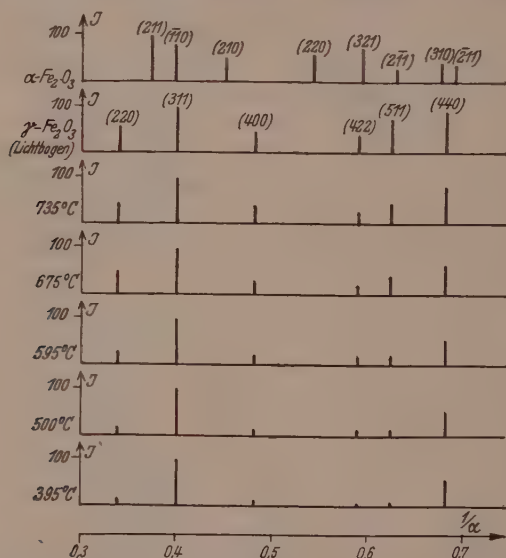


Fig. 7. Integralintensitäten für die  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Präparate, bezogen auf die (311)-Interferenz gleich 100. Die starken Änderungen der Intensitäten beruhen wahrscheinlich auf unregelmäßigen Gitterstörungen.

das Auftreten der (400)- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Interferenz und das Fehlen der (220)-Linie des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , sowie ferner die Intensitätsverteilung in den beiden Linienfolgen des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ : (222, 311, 400) und (422, 511, 440). Die Teilchengrößen  $\varepsilon$  ergeben sich:

1. nach den Gleichungen (5) und (6):

$$\beta = 0.363, \quad \varepsilon_1 = 47.5 \text{ Å};$$

2. nach Gleichung (5) und (7):

$$\varepsilon_2 = 50.5 \text{ Å};$$

3. nach JONES-LAUE:

$$b/B = 0.499, \quad \beta/B = 0.629, \quad \beta = 0.456, \quad \varepsilon_3 = 40.2 \text{ Å};$$

## 4. nach JONES-BRAGG:

$$\beta/B = 0.825, \quad \beta = 0.598, \quad \varepsilon_4 = 30.7 \text{ \AA}.$$

Von dem gleichen Präparat wurde eine Teilchengrößenbestimmung mit Röntgenstrahlen nach dem bewährten BRILLSchen Verfahren (Substanz auf Bleiglaskern) durchgeführt. Benutzt wurde  $FeK_\alpha$ -Strahlung mit  $\lambda = 1.934 \text{ \AA}$ . Die verwendete Kamera hatte einen Radius  $R = 2.852 \text{ cm}$ , der Präparatradius war  $r = 0.025 \text{ cm}$ . Berechnet wurde die Kristallitgröße nach den BRILLSchen Formeln

$$\varepsilon_{R\delta} = \lambda / 4 \pi \cdot \eta, \quad (19)$$

$$\eta = \frac{r \cdot f}{R} \cdot \left( \frac{b}{r} - f' \right), \quad (20)$$

$$f = 0.004 + 0.084 \cdot \cos \vartheta, \quad (21)$$

$$f' = 0.0046 \cdot \vartheta^0. \quad (22)$$

Tabelle 5 enthält die Meßergebnisse.

Tabelle 5.

Halbwertsbreiten $B \text{ (cm)}$	Interferenz $h \ k \ l$	$\varepsilon_{R\delta} (\text{\AA})$
0.116	(3 1 1)	47.9
0.136	(3 4 0)	49.8

Im Mittel ergibt sich:  $\varepsilon_{R\delta} = 48.9 \text{ \AA}$ .

Es zeigt sich also, daß bei Verwendung der SCHERRERSchen Korrekturbeziehung  $\beta = B - b^+$  nach der SCHERRERSchen und der JONESSchen Teilchengrößenbeziehung Kristallitgrößen resultieren, die recht gut mit denjenigen übereinstimmen, welche nach dem BRILLSchen Verfahren aus der Verbreiterung der Röntgeninterferenzen ermittelt werden. Die Korrektionsfunktionen von JONES ergeben wesentlich niedrigere Werte für  $\varepsilon$ . Da vorläufig nicht zu entscheiden ist, wieweit die beiden Methoden übereinstimmen, bzw. welche die absolut betrachtet richtigeren Kristallitgrößen ergibt, sollen im folgenden weiter alle vier Teilchengrößen berechnet werden.

Die nach den verschiedenen Methoden gefundenen Werte zeigen bei Kristallitgrößen um etwa  $50 \text{ \AA}$  eine maximale Abweichung von etwa 40 %, welche für etwa  $15 \text{ \AA}$  auf 20 % zurückgeht. In der gleichen Größenordnung liegt die Unsicherheit, die durch die Teilchengrößenverteilung hereinkommt, so daß damit die Grenze erreicht sein dürfte, für welche die Angabe von Absolutwerten sinnvoll ist. Die



relativen Größenverhältnisse dürften jedoch eine weitergehende Realität besitzen.

Zu überlegen ist noch, ob die Ergebnisse der Kristallitgrößenbestimmung etwa durch Gitterstörungseffekte verfälscht sind. Sichere Angaben darüber sind nicht zu machen. Man müßte dazu jedoch periodische Gitterstörungen annehmen, die bei den vorliegenden, in der Dampfphase gewachsenen Kristalliten wenig wahrscheinlich sind. Nichtperiodische Gitterstörungen, durch welche die Intensitätsverhältnisse verändert werden, sind nach dem experimentellen Befund hingegen sehr wahrscheinlich (siehe Fig. 7).

Die Teilchenform ist bisher nicht beachtet worden. Die maximale Streuung (Tabelle 4) beträgt für  $B$  etwa 10%. In dieser Größenordnung können Abweichungen der Teilchenform von der angenommenen Würfelform bestehen. Da jedoch die Genauigkeit einer Einzelmessung nicht viel über 10% liegen dürfte, sind Schlüsse auf die Teilchenform wenig sicher, so daß im folgenden weiter mit der idealisierten Würfelform gerechnet werden soll.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate für weitere Präparate, welche bei verschiedenen Temperaturen  $T$  hergestellt worden waren. Aus den Intensitätsverhältnissen war auch bei den sehr stark verbreiterten Präparaten, welche bei Zimmertemperatur durch photochemische Zersetzung erhalten waren, einwandfrei festzustellen, daß  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vorlag.

Tabelle 6 enthält kurz noch einmal die gesamten Auswertungsergebnisse.

Tabelle 6.

$T^\circ\text{C}$	$a_w(\text{\AA})$	$2L \cdot \lambda$	$b(\text{cm})$	$B(\text{cm})$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_3$	$\varepsilon_4$
735	$8.26 \pm 0.03$	3.675	$0.032 \pm 0.0015$	$0.0565 \pm 0.002$	70.6	75.0	58.0	41.0
675	$8.26 \pm 0.03$	3.664	$0.036 \pm 0.0014$	$0.073 \pm 0.002$	47.5	50.5	40.2	30.0
595	$8.32 \pm 0.10$	3.251	$0.032 \pm 0.0015$	$0.083 \pm 0.003$	30.0	31.9	26.5	21.0
500	$8.35 \pm 0.10$	3.262	$0.031 \pm 0.0010$	$0.097 \pm 0.004$	23.2	24.7	21.1	18.0
395	$8.45 \pm 0.12$	3.269	$0.027 \pm 0.0013$	$0.110 \pm 0.015$	18.6	19.8	17.0	15.0
200	$8.50 \pm 0.15$	3.284	$0.030 \pm 0.0020$	$0.129 \pm 0.010$	15.6	16.4	14.3	13.0
20	$8.34 \pm 0.20$	3.638	$0.033 \pm 0.0020$	$0.138 \pm 0.020$	16.3	17.3	14.9	13.0

## 6. Diskussion der Ergebnisse.

Fig. 8 zeigt die Teilchengröße  $\varepsilon_1$  als Funktion der Herstellungstemperatur  $T$  aufgetragen. Offensichtlich bleibt die Kristallitgröße bis zu einer Entstehungstemperatur von etwa  $400^\circ\text{C}$  nahezu konstant — im Mittel etwa  $17\text{\AA}$  — um dann rasch anzusteigen. Die

lürfte wohl dadurch zu erklären sein, daß erst bei Temperaturen über  $400^{\circ}\text{C}$  die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle beim  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  in die Größenordnung der Verweilzeit bei der Herstellungstemperatur kommt<sup>1)</sup>. Die bei niedrigeren Temperaturen gebildeten Keime wachsen nicht wesentlich an, bei den festgestellten Kristalliten handelt es sich offenbar um die kleinsten stabilen Keime selbst, welche bei der über  $400^{\circ}\text{C}$  einsetzenden Kristallisation als Zentren wirken. Die

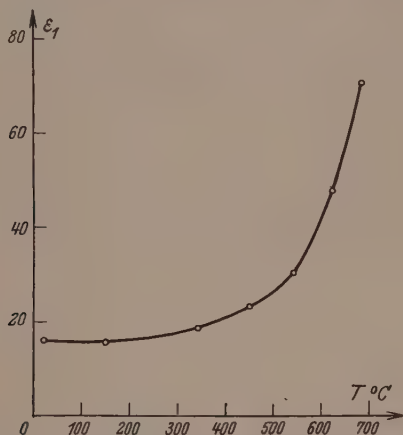


Fig. 8. Teilchengröße  $\epsilon_1$  als Funktion der Herstellungstemperatur für die  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Präparate.

gefundene Größe dieser Keime stimmt ungefähr mit denjenigen Werten überein, welche THIESSEN<sup>2)</sup> nach klassischen kolloidchemischen Methoden für Gold feststellte.

Das  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hat eine kubische Elementarzelle mit  $a_w = 8.32 \text{ \AA}$ . Die Keime enthalten also ungefähr acht Elementarzellen. Da die Struktur des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  jedoch noch nicht sicher feststeht und möglicherweise auch eine Struktur mit der doppelten Gitterkonstante vorliegen kann<sup>3)</sup>, ist nicht ausgeschlossen, daß die Keime nur eine Elementarzelle enthalten. Die Würfelkante  $a_w$  des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  steigt

<sup>1)</sup> Die bei niederen Reaktionstemperaturen entstandenen Eisenoxydpräparate zeigen die Erscheinung des Verglimmens. Näheres hierzu bei R. HAUL und H. SCHOON (Z. Elektrochem., Tagungsheft der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 1939, im Druck).

<sup>2)</sup> P. A. THIESSEN, Z. anorg. allg. Chem. **180** (1929) 110.

<sup>3)</sup> R. HAUL und TH. SCHOON, Z. Kristallogr. **1939**, im Druck.

zwar mit sinkender Teilchengröße an, jedoch sind die Fehlergrenzen bei den stark verbreiterten Ringen so groß, daß eine Aussage über die Gültigkeit der LENNARD-JONESSchen Theorie — entsprechend einer Gitteraufweitung bei kleinen Teilchen — nicht gemacht werden kann. Vielleicht kann diese Frage später an einem gittermäßig noch einfacher gebauten Präparat auf dem hier eingeschlagenen Wege geklärt werden.

Die Möglichkeit, aus den vorliegenden Ergebnissen in Verbindung mit magnetischen Messungen Aufklärung über die Größe der WEISS-HEISENBERGSchen Elementarbereiche des Ferromagnetismus zu erhalten, soll hier nur erwähnt werden; an anderer Stelle wird darüber eingehend berichtet<sup>1)</sup>.

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. P. A. THIESSEN für sein dauerndes Interesse und die freundliche Unterstützung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für Unterstützung mit Apparaten zu Dank verpflichtet.

---

<sup>1)</sup> R. HAUL und TH. SCHOON, Z. Elektrochem., Tagungsheft der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 1939, im Druck.

# Zur Theorie der Rotationsumwandlungen.

Von

Klaus Schäfer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 7. 39.)

Auf Grund der Vorstellung einer gemeinsamen Orientierung gekoppelter Rotatoren wird eine Theorie der sogenannten Rotationsumwandlungen gegeben, die in manchen Zügen eine gewisse Ähnlichkeit mit den Theorien von BETHE, WILLIAMS und PETERLS über die Ordnungszustände in Mischkristallen besitzt, über insbesondere da, wo es sich um die Abhängigkeit der Energie vom Orientierungsgrad handelt, eine Abweichung aufweist, die daher kommt, daß bei den Rotationsumwandlungen nicht bloß mit den potentiellen Energien gerechnet werden darf, sondern die Quantenzustände und Eigenwerte zu berücksichtigen sind. Die Theorie gestattet ein allgemeines Verständnis einer Reihe eigentümlicher bei den Rotationsumwandlungen zu beobachtender Erscheinungen, z. B. des merkwürdigen Verhaltens des unteren Umwandlungspunktes des schweren Methans, beim Zusatz von leichtem Methan und der vielfach auftretenden thermischen Hysterese.

## Einleitung.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> wurde der Einfluß eines inneren Feldes auf die Rotation des Wasserstoffes im kondensierten Zustand berechnet. Dabei wurde gezeigt, daß der Symmetriecharakter und die Stärke eines derartigen (durch eine gleichmäßige Orientierung benachbarter Molekeln zustande kommenden) Feldes für die Art und Größe der Störung der Energieeigenwerte von ausschlaggebender Bedeutung sind. Speziell beim Beispiel des Wasserstoffes waren es die beiden tiefsten Energieniveaus, bei denen die Existenz einer Vorzugsrichtung eine beträchtliche Änderung ihrer gegenseitigen Lage herbeiführte<sup>1)</sup>.

Dieses Ergebnis ist nun insofern von allgemeinerer Bedeutung, als man durch dasselbe in die Lage versetzt wird, die sogenannten Rotationsumwandlungen in festen Körpern theoretisch besser und vollständiger zu verstehen, als es bisher möglich war.

Kennzeichnend für derartige Umwandlungen ist in erster Linie der Befund, daß die Molwärme in gewissen, ziemlich scharf begrenzten Temperaturgebieten abnorm hohe Werte annimmt. Da-

<sup>1)</sup> K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 380.

neben pflegen in den gleichen Temperaturgebieten Gitteränderungen aufzutreten, die teils in einer abnormen Vergrößerung bzw. Verkleinerung des Gitterabstandes, teils auch in einer Änderung des Gittertyps bestehen. Außer diesen rein thermischen Erscheinungen beobachtet man auch ein anomales Verhalten der Dielektrizitätskonstanten und der Piezoelektrizität beim Überschreiten des Umwandlungsgebietes. Vielfach sind die Rotationsumwandlungen von einer thermischen Hysterese begleitet, d. h. der Verlauf der Molwärme und des Ausdehnungskoeffizienten ist verschieden, je nachdem man von tieferen Temperaturen zu höheren übergeht (aufheizt) oder umgekehrt (abkühlt). Es ist jedoch schwer, eines dieser Merkmale als wirklich charakteristisch für eine Rotationsumwandlung hinzustellen; es fehlt bald das eine oder das andere, so daß sich, wenn man noch eine Einteilung nach der Größe der bei der Umwandlung auftretenden Umwandlungswärmen vornimmt, eine große Mannigfaltigkeit von verschiedenen Möglichkeiten für die bei einer Umwandlung auftretenden Erscheinungen bietet<sup>1)</sup>.

Wir wollen im folgenden speziell die thermischen Erscheinungen einer etwas eingehenderen Untersuchung unterziehen, wobei wir freilich darauf verzichten müssen, auf sämtliche bisher experimentell aufgefundenen Einzelheiten näher einzugehen.

### I. Das innere Feld und die Umwandlungsenergie.

Wenn wir die thermischen Eigenschaften eines Systems bestimmen wollen, so benötigen wir hierzu die Kenntnis der Zustandssumme; für letztere brauchen wir wieder die möglichen Energieeigenwerte. Bei einer im Sinne der Quantenmechanik strengen Lösung hätte man also zunächst die Energieeigenwerte eines gekoppelten Systems von Rotatoren zu bestimmen. Wegen der vielen Freiheitsgrade ist dies aber nur mit einem unverhältnismäßig hohen Aufwand an Rechnung durchzuführen.

Bedenkt man, daß ein beliebig herausgegriffener innerer Zustand eines aus Rotatoren bestehenden Systems als stetiger Anschluß bzw. als Fortsetzung eines Zustandes von  $N$  isolierten Rotatoren betrachtet werden kann, den man erhält, wenn man die Rotatoren allmählich näher zusammentreten läßt, so kann man etwa die Zustandsvariablen bzw. Quantenzahlen der isolierten Rotatoren zur Charakterisierung

---

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu A. EUCKEN, Z. Elektrochem. 45 (1939) 126.



les inneren Zustandes des Systems von gekoppelten Rotatoren verwenden. Diese Parameter zählen dann die Freiheitsgrade des Systems ab. Es ist nun die erste Aufgabe, die große Anzahl der Parameter einzuschränken. Wir wollen uns darum zunächst auf den einfachen Fall beschränken, daß die Einzelmolekel nur zweier Rotationszustände fähig sei, und sich also nur in zwei Richtungen einquanteln kann. Da bei den tiefen Temperaturen, bei denen die Rotationsumwandlungen stattfinden, die höheren Zustände praktisch noch nicht angeregt sind, so ist dies keine allzu einschneidende Einschränkung. Wir wollen nun den inneren Zustand des Systems von Rotatoren dadurch charakterisieren, daß wir nur angeben, wieviel Rotatoren sich in dem einen und wieviel sich in dem anderen Zustand befinden. Diese Beschreibung des inneren Zustandes soll noch durch Definition eines Orientierungsgrades vervollständigt werden. Sei  $N_1$  die Zahl der Molekeln in dem einen und  $N_2$  die Zahl derer in dem anderen Quantenzustand, so soll der Orientierungsgrad durch

$$q = \frac{|N_1 - N_2|}{N}$$

festgelegt sein.

Der unorientierte Zustand ( $q=0$ ) besitzt natürlich die größte a priori Wahrscheinlichkeit. Je größer das System der miteinander gekoppelten Rotatoren, um so schärfer wird der ungeordnete Zustand vor dem anderen ausgezeichnet sein. Die Wahrscheinlichkeit für das Abweichen von dem wahrscheinlichsten Zustand wird durch eine GAUSSsche Fehlerfunktion gegeben. Die genaue Festlegung der Parameter dieser GAUSS-Funktion soll an einer späteren Stelle folgen (S. 134). Der statistisch weniger wahrscheinliche orientierte Zustand besitzt aber sicher eine geringere Energie als der desorientierte, so daß er bei tiefen Temperaturen bevorzugt wird. Eine quantitative Berechnung dieses Sachverhaltes verlangt noch eine Kenntnis der Abhängigkeit der Energie des Systems vom Orientierungsgrad. Da die Charakterisierung des inneren Zustandes des Systems durch den einen Parameter  $q$  die Einzelheiten seines inneren Aufbaues verwäscht, kann man sicher nicht von einer scharf definierten funktionalen Abhängigkeit der Energie unseres Systems vom Orientierungsgrad sprechen, aber immerhin wird eine Korrelation zwischen Energie und Orientierung derart bestehen, daß bei einer vorgegebenen Orientierung die Energie mit großer Wahrscheinlichkeit einen bestimmten Wert besitzt. Es genügt diese Korrelation zu verwenden, da sie ja

über die möglichen zu einem bestimmten Orientierungsgrad  $q$  gehörigen energetischen Zustände mittelt und es bei einer statistischen Berechnung im wesentlichen auf die Erfassung von Mittelwerten ankommt.

Um also bei der Rechnung eine Unzahl von Parametern zu vermeiden, muß eine Mittelung schon ein wenig früher durchgeführt werden. Diesen Kunstgriff benutzt ja übrigens die DEBYESche Theorie der starken Elektrolyte gleichfalls an der Stelle, an der der mittlere Radius der Ionenkugeln eingeführt wird.

Bevor wir für die Korrelation zwischen Energie und Orientierung einen mathematischen Ausdruck ableiten, muß noch folgender Punkt klargestellt werden. Die Einquantelung bzw. Einorientierung der Rotatoren bzw. Einzelmolekeln bei tiefen Temperaturen in eine Vorzugsrichtung wird keineswegs im ganzen Kristall gleichmäßig sein, vielmehr wird schließlich in gewissen kleinen Bezirken eine gleichmäßige Einorientierung erfolgt sein, die aber von Bezirk zu Bezirk wechseln wird. Man kann, wenn die verschiedenen Bezirke nicht zu klein sind, dann schon von einer fast idealen Einorientierung sprechen; es ist für unsere Zwecke auch nicht erforderlich, daß die Orientierung eine durchweg gleichmäßige ist. Man erkennt dies auch schon daran, daß die Energie, die im Mittel pro Molekel erforderlich ist, um die Einorientierung bezirksweise zu zerstören, von einer gewissen Bezirksgröße ab nicht mehr merklich zunehmen wird. Da die einzelnen Bezirke beim allmählichen Abkühlen des Kristalls entstehen, ist es plausibel, die Reichweite der Koppelungskräfte zwischen den einzelnen Partikeln als durch die Größe des Bezirks praktisch begrenzt anzusehen. Es bedeutet dies ja nur, daß es für eine Molekel eines bestimmten Bezirks energetisch nur von Bedeutung ist, wie die anderen Molekeln des gleichen Bezirks orientiert sind, während die Orientierung der anderen Bezirke eine untergeordnete Rolle spielt, so daß wir deren Einfluß zunächst außer Acht lassen können.

Dazu kommt noch, daß die einzelnen Bezirke, wenn sie sich einmal bei der Abkühlung des Kristalls gebildet haben, eine außerordentliche Stabilität besitzen, insofern es nämlich nicht möglich ist, eine Umwandlung in dem einen oder anderen Sinne dadurch zu erzwingen, daß man die Substanz etwa mit der ungeordneten Hochtemperaturmodifikation oder der geordneten Tieftemperaturmodifikation impft, wie die diesbezüglichen Versuche von EUCKEN und

GÜTTNER<sup>1)</sup> beweisen. Könnten die Bezirke nämlich wachsen, so müßten die Impfversuche ähnlich wie bei der normalen Kristallisation positiv ausfallen. Wenn man sich vorstellt, wie die einzelnen Partikel in der Grenze zweier verschieden orientierter Bezirke gegert sind, wird dieser Tatbestand plausibel, denn in der Umgebung der Randpartikel befinden sich acht bis neun Teilchen, die in der einen und drei bis vier, die in der anderen Richtung orientiert sind<sup>2)</sup>, und die Kräfte, die zur Umorientierung einer Molekel gebraucht werden, sind relativ groß (siehe unten); bei einer kristallisierenden Flüssigkeit ist der Sachverhalt insofern ein anderer, als hier die Molekeln der Flüssigkeit sich leicht gegeneinander bewegen lassen, wie im Kristallkeim aber nicht, so daß hier der Kristall auf Kosten der Flüssigkeit wachsen kann. Stoßen in einem größeren Kristall zwei Mikrokriställchen aneinander, deren Gitter eine verschiedene Lagerung besitzen, so wird eine derartige Umlagerung der Mikrokristalle, daß ein gemeinsames Gitter entsteht, auch besonders einfach dadurch erzwungen, daß man die Temperatur vorübergehend steigert, ja sogar über den Schmelzpunkt erwärmt. Es kann also hier der Kristall auch nicht auf Kosten des anderen in der festen Phase wachsen.

Nehmen wir also die Stabilität der Bezirke — wenn diese sich bei der Abkühlung einmal gebildet haben — als gegeben an, so ist es näherungsweise statthaft, den gesamten Kristall als aus einer großen Anzahl unabhängiger Bestandteile zusammengesetzt zu betrachten, wenn die einzelnen Bezirke nicht zu klein sind, denn dann fallen die Randteile, die den Einfluß der Nachbarbezirke vermitteln, gegenüber dem Innern prozentual nicht mehr stark ins Gewicht. Um den Sachverhalt vorläufig noch weiter zu präzisieren, wollen wir die Bezirke alle als gleich groß ansehen. Der ganze Kristall, der etwa  $N_L$ <sup>3)</sup> Teilchen enthalten möge, besteht demnach aus  $N_L/N$  Bezirken oder „Makromolekeln“, die wiederum  $N$  Einzelmolekeln enthalten.

Für die statistische Berechnung der thermischen Eigenschaften des Kristalls genügt es also, das mittlere Verhalten eines derartigen Bezirks als eines Systems gekoppelter Rotatoren zu erfassen. Die Multiplikation der mittleren Energie oder mittleren Wärmekapazität

<sup>1)</sup> A. EUCKEN und W. GÜTTNER, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (II) 2 (1936) 167.

<sup>2)</sup> Je nachdem, ob man eine hexagonale oder kubisch flächenzentrierte dichteste Kugelpackung annimmt. <sup>3)</sup>  $N_L$  = LOSCHMIDTSche Zahl.

eines Bezirks mit  $N_L/N$  führt dann unmittelbar zu den analogen Größen des gesamten Kristalls.

Innerhalb der einzelnen Bezirke kann man nun mit dem Vorhandensein eines inneren Kraftfeldes operieren, welches auf die Drehung einer herausgegriffenen Molekel hemmend einwirkt. Die Symmetriestruktur dieses inneren Feldes hängt aber noch von der Orientierung der Einzelrotatoren ab. Bei völliger Einorientierung in eine gemeinsame Richtung wird das innere Feld eine ausgeprägte Vorzugsrichtung besitzen, beim Vorliegen völliger Desorientierung jedoch nicht, wenn nicht das Gitter eine ausgezeichnete Richtung erkennen läßt. Ist die Orientierung noch teilweise vorhanden, so läßt sich das innere Feld als Superposition eines solchen mit Vorzugsrichtung und eines ohne Vorzugsrichtung darstellen. Nun wird die durch ein Feld mit Vorzugsrichtung bewirkte Störung der niedrigsten Rotationseigenwerte<sup>1)</sup> näherungsweise durch die Beziehung

$$\Delta E = -a_1 X - b_1 X^2 \quad (1)$$

und ohne Vorzugsrichtung durch

$$\Delta E = -b_2 Y^2 \quad (1a)$$

gegeben, wo  $X$  bzw.  $Y$  die in einem reduzierten Maße gemessene Hemmung des inneren Feldes bedeutet<sup>2)</sup>. Liegt  $q$  zwischen 0 und 1, so wird man näherungsweise mit einem mittleren Hemmungspotential rechnen können:

$$P = q \cdot X_0 + (1-q) Y_0, \quad (2)$$

wo die Symbole  $Y_0$  und  $X_0$  gleichzeitig mit der Größe des Hemmungspotentials auch dessen Symmetriecharakter wiedergeben. Die Aufspaltungsenergie der Energieeigenwerte wird nun teils durch (1), teils durch (1a) bedingt sein, und hier gilt allgemein<sup>3)</sup>:

$$\Delta E = -a_1 X - b_1 X^2 - b_2 Y^2, \quad (1b)$$

wobei jetzt zufolge (2)

$$X = q X_0; \quad Y = (1-q) Y_0 \quad (2a)$$

zu setzen ist. Auf diese Weise resultiert:

$$\left. \begin{aligned} \Delta E &= -a_1 q X_0 - b_1 q^2 X_0^2 - b_2 (1-q)^2 Y_0^2 \\ &= -b_2 Y_0^2 - (a_1 X_0 - 2 b_2 Y_0^2) q - (b_1 X_0^2 + b_2 Y_0^2) q^2. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

<sup>1)</sup> Nur diese interessieren uns hier, da die höheren Rotationszustände im festen Körper noch nicht besetzt sind. <sup>2)</sup> Siehe K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 380f. und Naturwiss. 26 (1938) 563. <sup>3)</sup> Hierzu vgl. auch die folgende Fußnote.

normiert man jetzt die Energie so, daß zu  $q=1$  und  $q=0$  als korrespondierende Energien  $E(1)=0$  und  $E(0)=\varepsilon_0$  gehört, so kommt:

$$E(q) = \varepsilon_0 \left( 1 - \frac{a_1 X_0 - 2b_2 Y_0^2}{\varepsilon_0} \cdot q - \frac{b_1 X_0^2 + b_2 Y_0^2}{\varepsilon_0} \cdot q^2 \right) \quad (3a)$$

mit der Umwandlungsenergie:

$$\varepsilon_0 = a_1 X_0 - b_2 Y_0^2 + b_1 X_0^2.$$

Man sieht, daß bei geeigneten Werten von  $a_1$ ,  $b_2$ ,  $X_0$  und  $Y_0$ , das in  $q$  lineare Glied in (3a) sogar verschwinden kann, so daß man dann lediglich eine quadratische Abhängigkeit zwischen  $E$  und  $q$  erhält<sup>1)</sup>. Diesen Fall wollen wir als Grenzfall zunächst besonders behandeln und dann zu solchen übergehen, bei denen das lineare Glied mehr in den Vordergrund tritt.

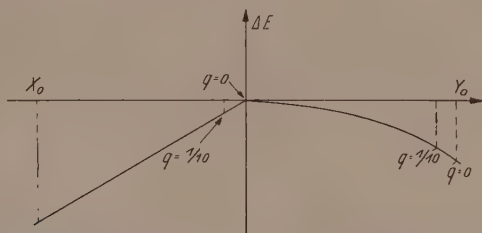


Fig. 1. Zur Veranschaulichung des durch die Gleichungen (1) bis (3a) gegebenen Sachverhaltes.

Fig. 1 soll den durch (1) bis (3a) charakterisierten Tatbestand noch einmal graphisch veranschaulichen. Die Ordinate bedeutet die Energiestörung  $\Delta E$ , und auf der Abszisse sind nach links und rechts  $X$  und  $Y$  aufgetragen. Gemäß (1b) sind die  $\Delta E$ -Werte, die man mit dem nach (2a) bestimmten  $X$ - und  $Y$ -Werten erhält, zu addieren, in der Figur sind diese  $X$  und  $Y$ , für  $q=0$  und  $q=1/10$  eingezeichnet und man erkennt, daß bei großem  $Y_0$  die durch die Änderung von  $Y$  mit  $q$  bedingte Zunahme von  $\Delta E$  die durch die Variation von  $X$  mit  $q$  verursachte Abnahme kompensieren kann, während dies bei kleinem  $Y_0$  nicht der Fall sein kann.

<sup>1)</sup> Die Voraussetzung von (3) und (3a) ist, daß man (1) und (1a) einfach addieren darf; dies ist, wenn man die Symmetriestruktur der inneren Kraftfelder durch Kugelfunktionen beschreibt, wegen ihrer Orthogonalität häufig der Fall. Es treten sonst noch Zusatzglieder in (3) von der Form  $q(1-q)X_0Y_0$  auf, die aber an der Tatsache, daß bei geeigneten Werten von  $X$ ,  $Y$ ,  $a_1$ ,  $b_2$  usw. das lineare Glied verschwindet, nichts ändert.



Physikalisch besagt der für die weiteren Betrachtungen sehr wichtige quadratische Ansatz zwischen  $E$  und  $q$ , daß wesentlich mehr Energie dazu benötigt wird, die vorhandene völlige Ordnung um einen gewissen Betrag  $\Delta q$  zu stören, als wenn schon eine gewisse Unordnung vorhanden ist, den Ordnungsgrad um denselben Betrag  $\Delta q$  zu erniedrigen.

Bei gleichen inneren Feldern sind zwar die Größen  $a$  und  $b$  dieselben, aber die Größen  $X_0$  und  $Y_0$  sind proportional zum jeweiligen Trägheitsmoment<sup>1)</sup>. Diese Tatsache findet ihre einfachste Anwendung bei den Isotopen des Wasserstoffes, die Deuteriumverbindungen besitzen im allgemeinen ein doppelt so großes Trägheitsmoment wie die entsprechenden  $H$ -Verbindungen. Gleichung (3a) zeigt direkt, daß wieder bei geeigneten  $a$ - und  $b$ -Werten der Einfluß des in  $q$  linearen Gliedes im Verhältnis zu dem quadratischen durch den bloßen Übergang von  $X_0$  und  $Y_0$  zu  $2X_0$  und  $2Y_0$  beträchtlich geändert werden kann. Wir werden später noch sehen, wie sich dies auf den Verlauf der Rotationsumwandlung auswirkt.

## II. Der Umwandlungspunkt.

Wenn wir jetzt noch die Parameter der GAUSSSchen Fehlerfunktion angeben, die das statistische Gewicht bzw. die Wahrscheinlichkeit des Abweichens von dem zu  $q=0$  gehörigen wahrscheinlichsten Zustand kennzeichnet, so können wir direkt die Zustandssumme bilden und aus ihr dann die thermischen Eigenschaften sämtlich ableiten. Sei nun die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel je nach Zufall (also unter Ausschaltung energetischer Verhältnisse) sich in die eine Richtung einstellt, gleich  $p$  und die, daß sie sich in die andere einordnet, gleich  $(1-p)$ , so ist die Wahrscheinlichkeit, daß man bei  $N$  Molekeln für die Größe<sup>2)</sup>  $|N_1 - N_2|$  einen Wert zwischen

$$N \cdot a + t_1 \sqrt{2N(a_1 - a_2)} \leq |N_1 - N_2| \leq N \cdot a + t_2 \sqrt{2N(a_1 - a_2)} \quad (4)$$

( $a = p \cdot 1 - (1-p) \cdot 1$  und  $a_1 = p \cdot 1^2 + (1-p) \cdot 1^2$ ,  $t_1$  und  $t_2$  willkürliche Parameter, die das Intervall um den Mittelwert von  $N_1 - N_2$  abgrenzen)

erhält, nach dem Theorem vom Grenzwert der Wahrscheinlichkeiten<sup>3)</sup>

nahezu durch den Ausdruck  $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{t_1}^{t_2} e^{-z^2} dz$  gegeben. In unserem Falle

<sup>1)</sup> Siehe K. SCHÄFER, loc. cit.

<sup>2)</sup> Definition von  $N_1$  und  $N_2$  siehe S. 129.

<sup>3)</sup> Vgl. etwa MARKOFF, Wahrscheinlichkeitsrechnung. Leipzig 1912. S. 67.

önnen wir  $p=1/2$  setzen; damit kommt  $a=0$  und  $a_1=1$ , so daß also die Wahrscheinlichkeit für:

$$t_1 \sqrt{\frac{2}{N}} \leq q \leq t_2 \sqrt{\frac{2}{N}} \quad (4a)$$

nahezu

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{t_1}^{t_2} e^{-z^2} dz$$

beträgt. Wenn  $N$  sehr groß ist, so dürfen wir  $q$  als stetig veränderlich ansehen, so daß es einen Sinn hat, nach dem statistischen Gewicht der zwischen  $q$  und  $q+dq$  gelegenen Zustände zu fragen.

Für eine Makromolekel gibt es nun  $2^N$  verschiedene Konfigurationen, da jeder einzelnen Molekel in ihr zwei Einstellungen zukommen, folglich gelangt man durch Multiplikation mit  $2^N$  von der Wahrscheinlichkeit zur Häufigkeit bzw. zum statistischen Gewicht  $G(q)$  des betreffenden Orientierungszustandes. Es gilt also:

$$G(q) dq = 2^N \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{q \sqrt{N/2}}^{(q+dq) \sqrt{N/2}} e^{-z^2} dz = 2^N \sqrt{\frac{2N}{\pi}} e^{-q^2 N/2} dq. \quad (5)$$

Für die Zustandssumme bzw. das Zustandsintegral der Makromolekeln<sup>1)</sup> gilt jetzt, wenn wir für die Energie vorerst den quadratischen Ansatz wählen und  $t\sqrt{2/N}=q$ , sowie  $\varepsilon_0=kT_u/2$  einführen:

$$E_N(q) = N\varepsilon_0(1-q^2), \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} Z(T) &= \int_0^1 G(q) e^{-E_N(q)/kT} dq = 2^N \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \int_0^1 e^{-q^2 N/2 - N\varepsilon_0(1-q^2)/kT} dq \\ &= \frac{2^{N+1}}{\sqrt{\pi}} e^{-N\varepsilon_0/kT} \int_0^{\sqrt{N/2}} e^{-(1-2\varepsilon_0/kT)t^2} dt = 2^N e^{-N\varepsilon_0/kT} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{N/2}} e^{-(1-T_u/T)t^2} dt. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Man erkennt jetzt, daß falls  $N$  relativ groß ist, bei Temperaturen  $T < T_u$  der in der Nähe der oberen Grenze gelegene Teil des Integrals den größten Beitrag liefert; da  $t=\sqrt{N}/2$  den Zustand völliger Orientierung kennzeichnet, wird dieser also bis zu Temperaturen dicht unterhalb  $T_u$  praktisch erhalten bleiben, oberhalb  $T_u$

<sup>1)</sup> Die Ersetzung der Zustandssumme durch ein Integral ist näherungsweise statthaft, da für uns nur das Temperaturgebiet in der Nähe von  $T_u$  interessiert, wo die Temperaturenergie  $kT$  schon größer als die Umwandlungsenergie wird und wo normalerweise die Molwärme bereits beinahe ihren klassischen Grenzwert erreicht hat.

liefert aber der bei  $t=0$  gelegene Teil des Integrals den größten Beitrag, so daß hier der Zustand völliger Unordnung vorherrscht.

Wenn wir den bisher zur Lösung des auf S. 128 erwähnten Problems des Systems gekoppelter Rotatoren eingeschlagenen Weg übersehen, so haben wir eine Annäherung von der Seite der isolierten Rotatoren eingeschlagen, indem wir die Energie des Systems, das sich stetig an ein solches anschloß, bei dem der  $i$ te Rotator sich im Quantenzustande  $i$  befand, als in erster Linie nur von der Zahl der in den einzelnen Quantenzuständen befindlichen Teilchen abhängig ansahen und nicht von der Orientierung im einzelnen — der Einfachheit halber hatten wir nur mit zwei möglichen Quantenzuständen gerechnet —: der Ansatz läßt sich auch auf kompliziertere Fälle ohne Schwierigkeit übertragen. Den Entartungsgrad eines Energieeigenwertes des Gesamtsystems konnten wir dann statistisch bestimmen. Die Methode besitzt insofern eine gewisse Ähnlichkeit mit derjenigen, die nach DEBYE zur Bestimmung des Zustandes eines Systems gekoppelter Oszillatoren (fester Körper) eingeschlagen wird, als die Energie dort auf verschiedene Frequenzen  $\nu$  verteilt ist, und statistisch bestimmt wird, wieviel Frequenzen in ein gegebenes  $\nu$ -Intervall hineinfallen (Frequenzspektrum); nur wird hier über ein festes  $q$ -Intervall integriert, während bei den Oszillatoren das  $\nu$ -Intervall, über das integriert wird, durch den  $\Theta$ -Wert festgelegt ist. Jetzt haben wir aber neben dem Parameter  $\varepsilon_0$  bzw.  $T_u$  noch die Zahl der möglichen Einstellungen und ihre a priori-Wahrscheinlichkeiten als Parameter verfügbar. Außerdem wird sich zeigen, daß die Gestalt der Energietemperaturkurven insofern noch von  $N$  abhängt, als bei größerem  $N$  der Übergang von Ordnung zu Unordnung unvermittelter erfolgt.

### III. Die Unschärfe des Umwandlungspunktes.

Der beim Überschreiten des Temperaturpunktes  $T_u$  erfolgende plötzliche Übergang von der Orientierung zur Desorientierung ist schon durch die Ausführungen am Ende des vorigen Abschnittes qualitativ verständlich geworden; wenn wir jetzt den genauen quantitativen Zusammenhang zwischen Temperatur und Energie aufzeigen wollen, so brauchen wir von Gleichung (7) ausgehend nur

$$E(T) = k T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$$

zu bilden, wodurch wir zur mittleren Energie der Bezirke gelangen, die nach Multiplikation mit  $N_{Lj}/N$  die Energie unseres aus 1 Mol

substanz bestehenden Kristalls liefert. Durch die Substitution  $\sqrt{\frac{T-T_u}{T}} t = x$  erhalten wir zunächst:

$$\left. \begin{aligned} Z(T) &= 2^N e^{-N\varepsilon_0/kT} \cdot \sqrt{\frac{T}{T-T_u}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{N/2 \cdot (T-T_u)/T}} e^{-x^2} dx \\ &= 2^N e^{-N\varepsilon_0/kT} \cdot \sqrt{\frac{T}{T-T_u}} G\left(\sqrt{\frac{N}{2} \cdot \frac{T-T_u}{T}}\right), \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

wenn wir die GAUSSSCHE Fehlerfunktion

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\zeta^2} \cdot d\zeta = G(x)$$

einführen. Die Ausführung der logarithmischen Differentiation nach  $T$  liefert:

$$\frac{Z'}{Z} = + \frac{N\varepsilon_0}{kT^2} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T-T_u} \right) + \frac{1}{2} \frac{e^{-N/2 \cdot (T-T_u)/T} \cdot \frac{N}{2} \cdot \frac{T_u}{T^2}}{\sqrt{\frac{N}{2} \cdot \frac{T-T_u}{T}} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot G\left(\sqrt{\frac{N}{2} \cdot \frac{T-T_u}{T}}\right)} \quad (9)$$

Also

$$Z(T) = N\varepsilon_0 + \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} \left[ \frac{\sqrt{\frac{N}{2} \cdot \frac{T-T_u}{T}} e^{-N/2 \cdot (T-T_u)/T} \cdot \frac{T_u}{T}}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot G\left(\sqrt{\frac{N}{2} \cdot \frac{T-T_u}{T}}\right)} - 1 \right] \frac{k \cdot T^2}{T-T_u}. \quad (9a)$$

Diese Beziehung ist aber nur für Temperaturen  $T > T_u$  verwendbar. Im Temperaturgebiet  $T < T_u$  macht man zweckmäßig die Substitution

$\sqrt{\frac{T_u-T}{T}} \cdot t = x$  und erhält:

$$E(T) = N\varepsilon_0 + \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\sqrt{\frac{N}{2} \cdot \frac{T_u-T}{T}} \cdot e^{+N/2 \cdot (T_u-T)/T}}{G^*\left(\sqrt{\frac{N}{2} \cdot \frac{T_u-T}{T}}\right)} \right] \frac{k \cdot T^2}{T_u-T}, \quad (9b)$$

wo  $G^*(x)$  eine Abkürzung für  $\int_0^x e^{+\zeta^2} \cdot d\zeta$  darstellt. Für eine numerische Berechnung empfiehlt es sich, die Abkürzungen einzuführen:

$$\frac{N}{2} \frac{T-T_u}{T} = \beta \quad \text{für } T > T_u$$

bzw.

$$\frac{N}{2} \frac{T_u-T}{T} = \beta^* \quad \text{für } T < T_u. \quad (9c)$$

Man erhält so, wenn man gleich durch Multiplikation mit  $N_L/N$  auf 1 Mol umrechnet und die Abkürzung  $N_L \varepsilon_0 = E_0$  gebraucht:

$$E_m(T) = E_0 + \frac{1}{2} \frac{RT}{N} + \frac{RT}{4\beta} \left[ \frac{\sqrt{\beta} e^{-\beta} \left(1 - \frac{2\beta}{N}\right)}{\frac{\sqrt{\pi}}{2} G(\sqrt{\beta})} - 1 \right] \quad (10)$$

bzw.

$$E_m(T) = E_0 + \frac{1}{2} \frac{RT}{N} + \frac{RT}{4\beta^*} \left[ 1 - \frac{\sqrt{\beta^*} e + \beta^* \left(1 + \frac{2\beta^*}{N}\right)}{G^* \sqrt{\beta^*}} \right].$$

Bevor wir jetzt für einen speziellen Fall die Energieverhältnisse bei der Umwandlung explizit angeben, wollen wir einmal untersuchen, wie sich diese nach (10) im Punkte  $T_u$  verhalten. Ist nämlich

so klein, daß man  $\int_0^{\sqrt{\beta}} e^{-z^2} dz$  durch  $\sqrt{\beta}(1 - \beta/3)$  ersetzen kann, so erhält man:

$$\begin{aligned} E_m(T) &= E_0 + \frac{1}{2} \frac{RT}{N} + \frac{RT}{4\beta} \left[ \frac{(1 - \beta)(1 - 2\beta/N)}{(1 - \beta/3)} - 1 \right] \\ &= E_0 + \frac{1}{2} \frac{RT}{N} - \frac{RT}{4\beta} \left( \frac{2\beta}{3} + \frac{2\beta}{N} \right) = E_0 - \frac{1}{3} \cdot \frac{RT}{2}, \end{aligned} \quad (11)$$

wenn noch  $1/(1 - \beta/3) = 1 + \beta/3$  gesetzt wird. Im Punkte  $T_u$  bekommt man so unter Beachtung von  $E_0 = RT_u/2$ :  $E_m(T_u) = 2/3 E_0$ . Die Molwärme erhält man aber erst, wenn man auch die in  $\beta$  quadratischen Glieder mitführt. Die Rechnung, die der obigen völlig parallel läuft und hier deshalb nicht explizit angeführt zu werden braucht, liefert:

$$C_v(T_u) = \frac{NR}{45}. \quad (12)$$

Mit  $N \sim 10^3$  erhält man also im Punkte  $T_u$  Molwärmen von etwa 50 cal; da nun z. B. bei der bei  $20^\circ$  erfolgenden Umwandlung des Methans die beobachteten Maximalwerte der Molwärme in dieser Größenordnung liegen<sup>1)</sup>, erscheint es zweckmäßig, vorläufig einmal mit  $N = 1000$  zu rechnen und für diesen Wert den Verlauf der Energietemperaturkurve sowie den der Molwärme zu bestimmen. Ersetzt man in (10)  $RT/2$  durch  $RT_u/2 \cdot 1 / \left(1 - \frac{2\beta}{N}\right) = E_0 \cdot \frac{1}{1 - 2\beta/N}$  (bzw. durch  $E_0 \cdot \frac{1}{1 + 2\beta^*/N}$ ), so erkennt man, daß  $E_m(T)/E_0$  nur von  $\beta$  (bzw.  $\beta^*$ ) abhängt, wenn  $N$  vorgegeben ist; da weiter nach (9c)

$$\frac{d\beta}{dT} = \frac{NR}{4E_0} \left(1 - \frac{2\beta}{N}\right)^2,$$

<sup>1)</sup> Vgl. z. B.: BARTHOLOMÉ, DRIKOS und EUCKEN, Z. physik. Chem. (B) 371 (1938) 371.



folgt durch Differentiation von  $E_m(T)$  nach der Temperatur, daß  $C_v$  den Proportionalitätsfaktor  $E_0$  nicht mehr enthält, also nur von  $\beta$  abhängt. Die nachstehende Tabelle 1 enthält die vermittels Gleichung (10) bestimmten  $E_m(\beta)/E_0$ -Werte für  $N=1000$  in dem  $\beta$ -Intervall  $-4 \leq \beta \leq +7$  (aus Stetigkeitsgründen ist in Tabelle 1 an Stelle:  $\beta^* = +1, +2, +3 \dots$ ;  $\beta = -1, -2, -3 \dots$  geschrieben worden); und die zugehörigen Werte von  $C_v$  die einfach durch numerische Differentiation der  $E_m$ -Werte nach  $\beta$  und Multiplikation mit  $d\beta/dT$  erhalten wurden.

Tabelle 1. Energie und Molwärme in der Umgebung von  $T_u$  in Abhängigkeit von  $\beta$ .

$\beta$	$E_m(\beta)/E_0$	$C_v(\beta)$ cal	$\beta$	$E_m(\beta)/E_0$	$C_v(\beta)$ cal
-4	0.296	33.8	+2	0.807	25.6
-3	0.374	44.3	+3	0.850	17.7
-2	0.469	50.1	+4	0.880	12.7
-1	0.571	50.3	+5	0.902	8.9
0	0.667	44.2	+6	0.917	6.7
+1	0.746	34.8	+7	0.929	4.9

Die Tabelle umfaßt nur den relativ kleinen  $\beta$ -Bereich, da wir reich für oberhalb  $\beta=6$  gelegene Temperaturen ein Grenzesetz gegeben werden, während die Berechnung für  $\beta < 4$  infolge des Umstandes, daß in der Literatur betreffs des Integrals  $\int_0^{\beta^*} e^{+\zeta^2} d\zeta$  nur für  $\beta^* \leq 4$  tabellarische Zusammenstellungen vorhanden sind, vorläufig auf Schwierigkeiten stößt. Es gelingt aber auch für große  $\beta^*$ -Werte ein Grenzesetz aufzustellen, auf Grund dessen der Anschluß an  $\beta = -4$  durch Interpolation möglich wird, ohne das Integral  $\int e^{+\zeta^2} d\zeta$  direkt auszuwerten.

Man sieht, daß das Maximum der Molwärme schon bei einer etwas unterhalb  $T_u$  gelegenen Temperatur erreicht wird, was man sich direkt aus der Tatsache entnehmen kann, daß in  $T_u$  die Ableitung der Molwärme nach der Temperatur negativ ist, welche man aus Gleichung (10) erhält, indem man in der Entwicklung nach  $\beta$  auch noch die Glieder mit  $\beta^3$  mitführt und an der Stelle  $\beta=0$  dreimal differenziert. Energetisch gesehen vollziehen sich zwei Drittel der Umwandlung in einem  $\beta$ -Intervall von 10 bis 12 Einheiten, was ist ein Temperaturintervall von  $\Delta T \sim 0.02 T_u$ . Im Falle des Ethans ( $T_u = 20^\circ$ ) erhielt man also hierfür ein Temperaturintervall

von etwa  $1,2^\circ$ , was den tatsächlichen Verhältnissen einigermaßen gerecht wird.

Um jetzt die bereits erwähnten Grenzesetze zu finden, brauchen wir im Falle  $T > T_u$  nur zu bedenken, daß man in der in Gleichung (10) auftretenden Klammer das Glied  $\frac{\sqrt{\beta} e^{-\beta} (1 - 2\beta/N)}{(\sqrt{\pi}/2) G(\beta)}$  gegen 1 vernachlässigen kann, so daß, wenn man  $RT/2$  durch  $\frac{E_0}{1 - 2\beta/N}$  ersetzt übrig bleibt:

$$E_m(T) = E_0 \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) = E_0 - \frac{T}{T - T_u} \cdot \frac{RT_u}{2N} \quad (13)$$

und daraus:

$$C_v(T) = \frac{N \cdot R}{8\beta^2} \left(1 - \frac{2\beta}{N}\right)^2 = \frac{R}{2N} \frac{T_u^2}{(T - T_u)^2} = \frac{E_0}{N} \cdot \frac{T_u}{(T - T_u)^2}. \quad (13a)$$

Im Falle  $T < T_u$  ist das die Exponentialfunktion enthaltende Glied in der für dies Temperaturgebiet gültigen Formel (10) größer als 1; eine genügend genaue Abschätzung dieses Gliedes gelingt nur durch Verwendung einer asymptotischen Beziehung für  $\int_0^{\sqrt{\beta^*}} e^{-z^2} dz$ . Es läßt sich nun leicht zeigen, daß für große  $\beta^*$ -Werte gilt (S. 161):

$$\int_0^{\sqrt{\beta^*}} e^{-z^2} dz = \frac{e^{\beta^*}}{2\sqrt{\beta^*}} \frac{1}{1 - 1/2\beta^*}. \quad (14)$$

Durch Einsetzen in Gleichung (10) kommt:

$$\begin{aligned} E_m(T) &= E_0 + \frac{1}{2} \frac{RT}{N} + \frac{RT}{4\beta^*} \left[ 1 - 2\beta^* \left(1 + \frac{2\beta^*}{N}\right) \left(1 - \frac{1}{2\beta^*}\right) \right] \\ &= \frac{E_0}{\beta^*} = \frac{RT_u}{N} \cdot \frac{T}{T_u - T} \end{aligned} \quad (15)$$

und daraus:

$$C_v(T) = \frac{N \cdot R}{4\beta^{*2}} \left(1 + \frac{2\beta^*}{N}\right)^2 = \frac{R}{T} \frac{T_u^2}{(T_u - T)^2} = \frac{E_0}{N} \cdot \frac{2T_u}{(T_u - T)^2}. \quad (15a)$$

Die Molwärme nimmt also nach beiden Seiten des Umwandelungspunktes  $T_u$  mit dem reziproken Quadrat des Temperaturabstandes von  $T_u$  ab; dabei besitzt sie unterhalb von  $T_u$  den doppelte Wert wie in dem entsprechenden oberhalb von  $T_u$  gelegenen Temperaturpunkte. Im Besitze dieser beiden Grenzesetze dürfte es nicht schwer fallen, die Angaben der Tabelle 1 in der Weise zu vervollständigen, daß der stetige Anschluß an das Temperaturgebiet erreicht wird, in dem (15a) mit genügender Genauigkeit erfüllt ist.

Die bisher abgeleiteten Beziehungen gestatten bereits, den unsymmetrischen Verlauf der Molwärme auf beiden Seiten der Un-

wandlungstemperatur zu verstehen und geben auch den gesamten Verlauf der  $(C_p - T)$ -Kurve wieder. Bei unserer Berechnung ist allerdings die Ausdehnung des Kristalls, die im Umwandlungsgebiet auftritt, wenn man bei konstantem Druck arbeitet, nicht berücksichtigt worden. Da es sich bei unserer ganzen Betrachtung mehr um die während des Prozesses Orientierung  $\rightleftharpoons$  Desorientierung auftretenden calorischen Effekte handelt, darf man den allgemeinen Verlauf der Umwandlung, wie wir ihn hier gefunden haben, auch auf den Fall übertragen, daß eine Ausdehnung stattfindet, an Stelle der Umwandlungsenergie hat man dann die Umwandlungsenthalpie zu verwenden.

So zeigen z. B. die Angaben der Tabelle 1, daß ein „Maximalwert“ der Molwärme von fast 50 cal innerhalb eines Intervalls von drei  $\beta$ -Einheiten beibehalten wird; gilt  $T_u = 22^\circ \text{ K.}$ , so entspricht dies einem Temperaturintervall von etwas mehr als  $1_{10}^\circ$ . Für die bei  $22^\circ \text{ K.}$  erfolgende Umwandlung des  $CD_4$  ist nun innerhalb eines Intervalls  $\Delta T = 0^\circ$ , 109 ein Maximalwert der Molwärme von etwa  $63^\circ$  gemessen worden<sup>1)</sup> (hierin ist natürlich neben der Umwandlungswärme noch die Gitterwärme und die Differenz  $C_p - C_v$  enthalten). Der Wert  $N = 1000$  ist also speziell den Verhältnissen beim Methan gut angepaßt; da die Umwandlungen bei anderen Substanzen ein ähnliches Bild liefern, kann man vorläufig schon sagen, daß die Bezirke bei den Substanzen, die bei tiefen Temperaturen Rotationsumwandlungen aufweisen, wenigstens von dieser Größenordnung sind.

Es ist bemerkenswert, daß in letzter Zeit von WINKEL, HAUL und BEISCHER<sup>2)</sup> gewisse Elementarbezirke oder Makromolekeln, die eine gemeinsame Ausrichtung aufwiesen, direkt in Aerosolen beobachtet werden konnten, die in die obige Größenordnung hineinfielen und etwa 1000 Atome enthielten; allerdings handelte es sich dabei um ferromagnetische Stoffe und um höhere Temperaturen als bei den Rotationsumwandlungen.

Es mag hier übrigens darauf hingewiesen werden, daß die calorischen Effekte in der Umgebung des CURIE-Punktes der ferromagnetischen Stoffe Eisen, Nickel sich durchaus ähnlich verhalten wie bei den Rotationsumwandlungen, daß sie sich also durch die gleichen mathematischen Beziehungen darstellen lassen.

<sup>1)</sup> BARTHOLOMÉ, DRIKOS und EUCKEN. Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 371.

<sup>2)</sup> WINKEL, HAUL und BEISCHER. Z. Elektrochem. **44** (1938) 823; Naturwiss. **25** (1937) 420.

#### IV. Die Umwandlung bei nicht rein quadratischem Zusammenhang zwischen Energie und Orientierungsgrad.

Der Fall der rein quadratischen Abhängigkeit der Energie vom Ordnungsgrad ist im vorigen Abschnitt, soweit es sich wenigstens um die reversiblen calorischen Eigenschaften handelte, genügen behandelt; bevor wir zur Besprechung der irreversiblen Erscheinungen übergehen, müssen wir aber noch untersuchen, wie die Umwandlung sich vollzieht, wenn in Gleichung (3a) das in  $q$  lineare Glied gegenüber dem quadratischen schon stärker ins Gewicht fällt.

Setzen wir also an Stelle von Gleichung (6) jetzt

$$E(q) = E_0(1 - aq - bq^2) \quad (1)$$

mit  $a + b = 1$ , so erhalten wir jetzt analog zu Gleichung (7):

$$\left. \begin{aligned} Z(T) &= 2^N \int_0^1 e^{-q^2 \cdot N/2 - N\epsilon_0 kT(1 - aq - bq^2)} dq \\ &= 2^N e^{-N\epsilon_0 kT} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{N/2}} e^{-(1 - T_u/T)t^2 + T_u/T \cdot a/b(\sqrt{N/2})t} dt, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

wenn man noch  $t \sqrt{2N} = q$  und  $b\epsilon_0 = kT_u/2$  einführt.

Mit den weiteren Abkürzungen  $\frac{a}{2b} = \gamma$  und  $\beta = \frac{N}{2} \frac{T - T_u}{T}$  kommt

$$Z(T) = 2^N e^{-N\epsilon_0 kT} \cdot e^{\gamma^2 \beta / (2\beta - 1)^2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\beta} [1 - \gamma(N/2\beta - 1)]} e^{-x^2} dx. \quad (17)$$

Bildet man jetzt die logarithmische Ableitung nach der Temperatur dadurch, daß man zuerst nach  $\beta$  differenziert und mit  $d\beta$  multipliziert, so erhält man nach weiterer Multiplikation mit  $RT^2$  für die Energie eines Mols:

$$\left. \begin{aligned} E_m(T) &= E_0 + bE_0 \gamma^2 \left(1 - \frac{N^2}{4\beta^2}\right) - \frac{bE_0}{2\beta} \\ &+ bE_0 \left\{ \frac{1}{2\sqrt{\beta}} e^{-\beta[1 + \gamma(1 - N/2\beta)]^2} \cdot \left[1 + \gamma + \frac{N\gamma}{2\beta}\right] - \frac{1}{2\sqrt{\beta}} e^{-\beta[1 - \gamma(N/2\beta - 1)]^2} \right. \\ &\quad \cdot \left. \left[\gamma + \frac{N\gamma}{2\beta}\right] : \left\{ \int_0^{\sqrt{\beta} [1 + \gamma(1 - N/2\beta)]} e^{-x^2} dx \right\} \right. \\ &\quad \left. \gamma \sqrt{\beta} (1 - N/2\beta) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Gleichung (18) ist wiederum direkt nur für Temperaturen  $T > T_u$  verwendbar; für die unterhalb  $T_u$  gelegenen Temperaturen benutzen wir

an Stelle von  $\beta$  wieder die Abkürzung  $\frac{N}{2} \cdot \frac{T_u - T}{T} = \beta^*$  und gelangen zu der analogen Beziehung:

$$\left. \begin{aligned} E_m(T) = E_0 + b E_0 \gamma^2 \left( 1 - \frac{N^2}{4 \beta^{*2}} \right) + \frac{b E_0}{2 \beta^*} \\ - b E_0 \left\{ \frac{1}{2 \sqrt{\beta^*}} e^{+\beta^* [1 + \gamma (1 + N/2 \beta^*)]^2} \cdot \left[ 1 + \gamma - \frac{N \gamma}{2 \beta^*} \right] - \frac{1}{2 \sqrt{\beta^*}} e^{+\beta^* [\gamma (1 + N/2 \beta^*)]^2} \right. \\ \left. \cdot \left[ \gamma - \frac{N \gamma}{2 \beta^*} \right] \right\} : \left\{ \int_0^{\sqrt{\beta^*} [1 + \gamma (1 + N/2 \beta^*)]} e^{-x^2} dx \right\} \cdot \gamma \sqrt{\beta^*} (1 + N/2 \beta^*) \end{aligned} \right\} \quad (18a)$$

Man erkennt schon aus Gleichung (17), daß die Umwandlung sich jetzt nicht in solch kleinem Temperaturintervall vollzieht, da für Temperaturen oberhalb  $T_u$  das Maximum des Exponenten der  $e$ -Funktion unter dem Integral bei merklichen positiven  $t$ -Werten gelegen ist, so daß die diesem  $t$  gemäß  $t \sqrt{2} N = q$  korrespondierenden Orientierungszustände den größten Beitrag zum Zustandsintegral liefern, die Orientierung also nicht so schnell zerstört wird. Die folgende Tabelle 2 zeigt, wie sich die Umwandlung vollzieht, wenn  $a = 1/6$  und  $b = 5/6$ , also  $\gamma = 1/10$  gesetzt wird:

Tabelle 2.

Energie und Molwärme im Umwandlungsgebiet gemäß Gleichung (18).  
 $\gamma = 1/10$ ;  $N = 1000$ .

$\beta$	$E_m(\beta)/E_0$	$C_v(\beta)$ cal	$\beta$	$E_m(\beta)/E_0$	$C_v(\beta)$ cal
1	0·0167	—	56	0·3414	10·0 <sub>5</sub>
36	0·0684	2·6	60	0·4236	8·8 <sub>4</sub>
40	0·0913	3·4 <sub>3</sub>	64	0·4932	7·2 <sub>3</sub>
44	0·1267	5·5 <sub>3</sub>	68	0·5516	5·9 <sub>4</sub>
48	0·1817	7·9 <sub>7</sub>	72	0·6007	4·9 <sub>2</sub>
52	0·2562	9·7 <sub>9</sub>	76	0·6422	4·1

Die Molwärme ist wieder durch numerische Differentiation und Multiplikation mit  $\frac{d\beta}{dT} = \frac{NR}{4bE_0} \left( 1 - \frac{2\beta}{N} \right)^2$  berechnet, sie hängt gleichfalls nur von  $\beta$  ab, wenn  $N$  vorgegeben ist. Man sieht, daß die Molwärmen im eigentlichen Umwandlungsgebiet bereits beträchtlich kleiner sind als im vorigen Falle, obwohl das in  $q$  lineare Glied immer noch einen wesentlich kleineren Koeffizienten besitzt als das quadratische. Der „Umwandlungspunkt“ liegt hier auch um 10 bis 12% höher als die Temperatur  $T_u$ ; hieraus darf man jedoch noch nicht schließen, daß bei sonst gleichen Verhältnissen, also bei gleicher Umwandlungswärme, der Umwandlungspunkt im Falle  $\gamma = 1/10$  höher



läge als bei  $\gamma = 0$ , denn es gilt ja  $T_u' = \frac{2b \cdot E_0}{R} = \frac{10 \cdot E_0}{6R}$ . Der eigentliche Umwandlungspunkt  $T_u'$  liegt also jetzt bei

$$T_u' \approx 1.12 \cdot T_u = \frac{11.2}{6R} \cdot E, \quad (19)$$

im vorigen Falle aber bei

$$T_u' = T_u = \frac{2}{R} \cdot E_0.$$

Das Maximum der Molwärme verschiebt sich also nach tieferen Temperaturen, wenn  $\gamma$  wächst. Die Angaben der Tabelle 2 sind nur soweit gemacht, als man zur Berechnung der Energie die Glieder in (18), die die Exponentialfunktion enthalten, wirklich benötigt, oberhalb von  $\beta = 70$  erhält man aus (18) für die Energie das Grenzwertgesetz:

$$\left. \begin{aligned} E_m(T) &= E_0 + bE_0\gamma^2 - \frac{bE_0}{2\beta} - bE_0 \frac{\gamma^2 N}{4\beta^2} \\ &= E_0 + bE_0\gamma^2 - \frac{bE_0 T}{N(T - T_u)} - bE_0\gamma^2 \frac{T^2}{N(T - T_u)^2} \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

und für die Molwärme:

$$C_v(T) = \frac{N \cdot R}{8 \cdot \beta^2} \left( 1 - \frac{2\beta}{N} \right)^2 \cdot \left( \gamma^2 \frac{N^2}{\beta} + 1 \right) = \frac{RT_u^2 T \gamma^2}{(T - T_u)^3} + \frac{RT_v^2}{2N(T - T_u)^2}. \quad (20a)$$

Man sieht übrigens, daß (20) nicht bis zu beliebig hohen Temperaturen gültig bleiben kann, da nach (20) für  $T \rightarrow \infty$  nicht  $E_m(T) \rightarrow E_0$  strebt, dies liegt daran, daß bei sehr hohen  $\beta$ -Werten die Exponentialglieder prozentual wieder stärker ins Gewicht fallen, so daß diese sich gegen die anderen in der Grenze gerade kompensieren, da aber bei diesen Temperaturen die Molwärme bereits sehr klein geworden ist, erübrigt es sich, hier auf diesen Verlauf der Energie-Temperaturkurve näher einzugehen.

Die beiden Tabellen 1 und 2 zeigen bereits, wie stark der Charakter der Umwandlung durch ein relativ kleines in  $q$  lineares Glied in Gleichung (3a) beeinflusst wird. Die folgende Tabelle 3 zeigt nun, daß die Umwandlung ihre Schärfe behält, wenn man das Vorzeichen des linearen Gliedes ändert, also mit negativen  $\gamma$ -Werten rechnet, dann wird zwar in der Beziehung zwischen  $E$  und  $q$  das Maximum von  $E$  in Abhängigkeit von  $q$  erst bei positiven  $q$ -Werten angenommen und nicht im Punkte  $q = 0$ . Hierauf kommt es aber nicht so sehr an, wie auf die Tatsache, daß jetzt die Einmüdung der  $(E - q)$ -Kurve bei  $q = 1$  noch steiler erfolgt als im rein quadratischen Falle. Es bildet also die quadratische  $(E - q)$ -Abhängigkeit etwa die

Grenze, an der sich die scharfen Umwandlungen von den unscharfen trennen. Tabelle 3 ist ebenso wie Tabelle 2 angelegt, nur daß an Stelle  $\gamma = +1/10$  der Wert  $\gamma = -1/10$  genommen wurde.

Tabelle 3.

Energie und Molwärme im Umwandlungsgebiet gemäß Gleichung (18a).  
 $\gamma = -1/10$ ;  $N = 1000$ .

$\beta^*$	$E_m(\beta^*)/E_0$	$C_v(\beta^*)$ cal	$\beta^*$	$E_m(\beta^*)/E_0$	$C_v(\beta^*)$ cal
130	0.0356	9.4	123	0.8331	68.5
129	0.0576	19.4	122	0.9171	37.8
128	0.1021	38.7	121	0.9614	18.7
127	0.1865	69.5	120	0.9831	8.9
126	0.3256	104	119	0.9933	4.1
125	0.5100	119	118	0.9980	1.9
124	0.6942	103	117	1.0002	0.9

Energetisch gesehen vollziehen sich 90% der Umwandlungen in einem Intervall von 10 bis 11 Einheiten, also innerhalb von etwa 2% der Temperatur des Umwandlungspunktes. Das Maximum der Molwärme liegt bei  $\beta = 125$ ; wegen  $T_u = 2 b E_0 / R$  und da jetzt bei  $\gamma = -1/10$  für  $b$  der Wert  $5/4$  zu setzen ist, kommt analog zu Gleichung (19):

$$T'_u = \frac{1000}{1250} \cdot T_u = \frac{1000}{1250} \cdot \frac{5}{4} \cdot \frac{2 E_0}{R} = \frac{2 E_0}{R}. \quad (19a)$$

Die eigentliche Umwandlungstemperatur  $T'_u$  steht also wie beim quadratischen Falle mit der Umwandlungsenergie  $E_0$  im Verhältnis  $R T'_u / 2 = E_0$ . Der quadratische Fall bildet also auch bezüglich der Umwandlungstemperatur eine Grenze insofern, als auf der einen Seite ( $\gamma < 0$ ) die Umwandlungstemperatur der hier relativ scharfen Umwandlung sich bei gleicher Umwandlungsenergie nicht ändert, während auf der anderen Seite ( $\gamma > 0$ ) die Umwandlungstemperatur der hier unscharfen Umwandlung sich bei gleicher Umwandlungsenergie nach tieferen Temperaturen verschiebt.

Es interessiert vielleicht noch, wie sich bei völlig linearem Zusammenhang zwischen  $E(q)$  und  $q$  die Umwandlung vollzieht. Das Integral in Gleichung (17) nimmt dann, wenn man jetzt die belanglosen von  $T$  unabhängigen Funktionen fortläßt, mit  $k T_u / 2 = \varepsilon_0$  die Gestalt an:

$$e^{-N \varepsilon_0 / k T} \int_0^1 e^{-(N/2) q^2 + (N/2) (T_u / T) q} dq.$$

Für die Energie erhält man dann nach ganz analoger Rechnung:

$$E_m(T) = E_0 \left(1 - \frac{T_u}{2T}\right) + \frac{E_0}{\sqrt{2N}} \frac{e^{-N/2(1-T_u/2T)^2} - e^{-N/2(T_u/2T)^2}}{\int_{-\sqrt{N/2}T_u/2T}^{+\sqrt{N/2}(1-T_u/2T)} e^{-x^2} dx}. \quad (21)$$

Tabelle 4 zeigt nach (21) den Verlauf der Umwandlung:

Tabelle 4. Energie und Molwärme im Umwandlungsgebiet bei linearer Abhängigkeit der Energie vom Orientierungsgrad;  $N=1000$ .

$T/T_u$	$E/E_0$	$C_v$ cal	$T/T_u$	$E/E_0$	$C_v$ cal
0.49	0.0190 <sub>7</sub>	0.5	0.55	0.0911 <sub>1</sub>	1.60
0.50	0.0252 <sub>4</sub>	0.74	0.60	0.1666 <sub>7</sub>	1.38
0.51	0.0339 <sub>4</sub>	0.99	0.70	0.2857 <sub>1</sub>	1.01
0.52	0.0452 <sub>5</sub>	1.27	0.80	0.3750 <sub>0</sub>	0.77
0.53	0.0592 <sub>4</sub>	1.49	0.90	0.4444 <sub>4</sub>	0.61
0.54	0.0748 <sub>9</sub>	1.60	1.00	0.5000 <sub>0</sub>	0.50

Die Molwärme wurde durch numerische Differentiation bestimmt. Als unabhängige Variable tritt jetzt  $T/T_u$  auf, da diese Größe direkt in Gleichung (21) vorkommt. Das Grenzesetz für höhere Temperaturen lautet:

$$\left. \begin{aligned} E_m(T) &= E_0 \left(1 - \frac{T_u}{2T}\right); \\ C_v(T) &= \frac{R}{4} \left(\frac{T_u}{T}\right)^2. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Ein Umwandlungspunkt mit extremen Werten der Molwärme existiert jetzt überhaupt nicht mehr, und die Gestalt der  $(E_m-T)$ -Kurve wird durch den Wert von  $N$  kaum mehr beeinflusst, was äußerlich bereits dadurch zum Ausdruck kommt, daß  $N$  im Grenzesetz (22) gar nicht mehr explizit auftritt. Das Maximum der Molwärme befindet sich bereits in der Nähe von  $T_u/2$ , liegt also bei gleicher Umwandlungsenergie wesentlich tiefer als im ersten Falle bei reiner quadratischer Abhängigkeit zwischen  $E(q)$  und  $q$ .

Man kann nun bei einer Umwandlung aufweisenden Substanz dadurch weitgehend kontinuierlich von dem quadratischen Fall zum linearen fortschreiten, daß man zu Mischungen mit Fremdmolekeln übergeht. Am aufschlußreichsten sind hier die Untersuchungen am leichten und schweren Methan und den Mischungen der beiden Isotopen<sup>1)</sup>, wo dieser Übergang besonders deutlich hervortritt. Bei den beiden Methanisotopen ist die Tatsache besonders

<sup>1)</sup> Siehe BARTHOLOMÉ, DRIKOS und EUCKEN, loc. cit.

auffällig, daß das schwere Methan zwei Umwandlungen zeigt, eine bei  $28^\circ$  und eine bei  $22^\circ$ , während das leichte Methan nur einen Umwandlungspunkt bei  $20^\circ$  besitzt. Mischt man die Isotope, so erhält man eine stetige mit dem Prozentgehalt an  $CH_4$  lineare in den einen Umwandlungspunkt des  $CH_4$  einmündende Verschiebung des oberen Umwandlungspunktes des  $CD_4$ . Der Umwandlungspunkt behält aber über die ganze Mischungsreihe hin seine Schärfe<sup>2)</sup>. Beim unteren Umwandlungspunkt des  $CD_4$  findet man zunächst das gleiche Verhalten, lineares Absinken des scharfen Umwandlungspunktes mit steigendem  $CH_4$ -Zusatz; von einer bestimmten Stelle ab wird die Umwandlung immer unschärfer und die Temperatur des Umwandlungspunktes beginnt gleichzeitig stärker als linear mit dem  $CH_4$ -Zusatz abzusinken. Mit weiterer Zunahme des  $CH_4$ -Prozentgehaltes verflacht sich die Umwandlung immer mehr, bis von ihr calorimetrisch nichts mehr zu bemerken ist. Daß aber molekularkinetisch gesehen selbst beim reinen  $CH_4$  eine entsprechende Umwandlung stattfindet, erkennt man daran, daß beim leichten Methan ebenso wie beim schweren die statistisch berechnete mit der theoretisch gemessenen Normalentropie übereinstimmt.

Im Rahmen dieser Theorie ist dies Verhalten durchaus verständlich; der Übergang vom leichten zum schweren Methan bedingt, wie schon auf S. 134 hervorgehoben wurde, wegen der bloßen Verdoppelung des Trägheitsmoments in Gleichung (3a) den Übergang von  $X_0$  und  $Y_0$  zu  $2X_0$  und  $2Y_0$  und damit eine Verschiebung der  $(E-q)$ -Abhängigkeit vom linearen ins quadratische und hyperquadratische Gebiet hinein. Da die Wärmetönung der Umwandlung der Mischungen linear mit dem Prozentgehalt an  $CH_4$  abnimmt, so wird klar, daß entsprechend (19) und (19a) die Temperatur des Umwandlungspunktes vom  $CD_4$  zum  $CH_4$  linear mit dem  $CH_4$ -Gehalt abnimmt, solange man in der  $(E-q)$ -Abhängigkeit noch nicht unter den quadratischen Grenzfall abgesunken ist, daß aber in dem Augenblick, in dem dies stattfindet, die Umwandlungstemperatur stärker abfällt und nach S. 143 die Umwandlung unscharf wird und schließlich calorisch nicht mehr zu bemerken ist. Beim unteren Umwandlungspunkt des  $CD_4$  ist dies gerade der Fall, beim oberen befindet man sich jedoch schon soweit jenseits des quadratischen Grenz-

<sup>2)</sup> Dies bildet einen deutlichen Hinweis dafür, daß die Umwandlung nicht durch das Verhalten einer Molekel, sondern durch das eines größeren Verbandes von Molekeln, eines Bezirks, bedingt wird.

falles, daß durch die Verkleinerung des Trägheitsmoments der Übergang ins lineare Gebiet nicht erzwungen wird<sup>1)</sup>; der obere Umwandlungspunkt behält darum auch seine Schärfe.

Bei Mischungen mit Fremdatomen, z. B. Edelgasen, die das innere Kristallfeld wesentlich beeinflussen, liegen die Verhältnisse bereits komplizierter, da man hier auch mit der Möglichkeit rechnen muß, daß durch die bloße Anwesenheit der Fremdatome die Größe der Makromolekeln stark herabgesetzt wird. Dazu kommt, daß die indifferenten Fremdatome den Übergang vom quadratischen zum linearen Zusammenhang zwischen  $E(q)$  und  $q$  begünstigen, denn der quadratische Zusammenhang besagt physikalisch, daß es, solange  $q$  nahezu noch gleich 1 ist, energetisch wesentlich schwieriger fällt, eine bestimmte Herabsetzung  $\Delta q$  des Orientierungsgrades zu bewirken, als wenn bereits eine starke Desorientierung vorliegt. Besitzt nun jedes Molekel eines oder mehrere der Fremdatome, für die es keine ausgezeichnete Richtung gibt (Edelgase) zu Nachbarn, so wird offenbar der energetische Unterschied in der Herabsetzung des Orientierungsgrades nicht so stark mit  $q$  variieren wie beim gänzlichen Fehlen von indifferenten Fremdatomen. Der Umwandlungspunkt wird sich infolgedessen [Gleichung (19)] beim Zusatz von Edelgasen stark nach tieferen Temperaturen verschieben<sup>2)</sup>, und die Umwandlung wird sich immer mehr kontinuierlich in einem größeren Temperaturintervall vollziehen und schließlich an Hand der Messungen der Molwärme gar nicht mehr direkt als solche bemerkt werden.

In dieser Beziehung ist gleichfalls das Methan in Mischung mit Krypton von EUCKEN und VEITH<sup>3)</sup> im genauesten untersucht worden, wobei als charakteristische Merkmale die oben erwähnte Verlagerung des Umwandlungspunktes nach tieferen Temperaturen und das Verschwinden der Schärfe der Umwandlung mit steigenden Edelgaszusatz besonders hervortreten. Der Einfluß des Zusatzgases war sogar so stark, daß bei einer zu 30% aus Kr bestehenden Mischung

<sup>1)</sup> Die  $a$ - und  $b$ -Werte der Gleichung (3a) ließen sich prinzipiell in der beim Wasserstoff (SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 380) angegebenen Weise durchführen, womit bei Kenntnis der inneren Kristallkräfte auch die Frage nach der Gestalt der  $(E-q)$ -Kurve in jedem einzelnen Falle zu entscheiden wäre. Diese spezielle Berechnung beim Methan würde den Rahmen der hier gegebenen allgemeinen Überlegungen überschreiten.

<sup>2)</sup> Es kommt noch hinzu, daß die Umwandlungswärme durch Zusatz von Edelgasen herabgesetzt und dadurch gleichzeitig  $T_u$  beeinflusst wird.

<sup>3)</sup> EUCKEN und VEITH, Z. physik. Chem. (E) 34 (1936) 275.



on einer Umwandlung im Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Molwärme bereits nichts mehr zu bemerken war.

Wünscht man den in den Tabellen 1 bis 4 gekennzeichneten Sachverhalt, nämlich die Empfindlichkeit der Art der Umwandlung von der Gestalt der  $(E-q)$ -Kurve qualitativ oder anschaulich zu verstehen, so mag man sich vorstellen, daß während der Umwandlung zwei Kräfte in Konkurrenz treten. eine statistische Kraft, die

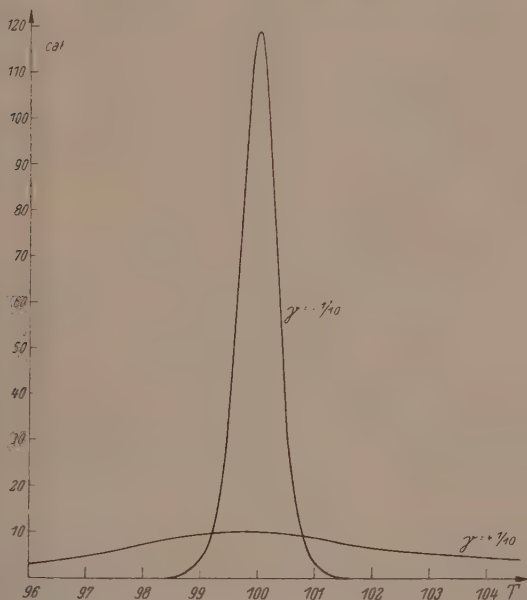


Fig. 2. Molwärme im Umwandlungsgebiet nach Tabelle 2 und 3.

estrebt ist, den Zustand völliger Desorientierung zu erzeugen und die mit der Bezirksgröße stark anwächst, und eine energetische Kraft, die den Zustand der Orientierung erzeugen will und die durch den Differentialquotienten  $-dE(q)/dq$  der  $(E-q)$ -Kurve repräsentiert wird. Die Temperaturerhöhung bedingt eine Lockerung der energetischen Kraft. Bei einer gewissen Temperatur beginnt dann die statistische Kraft den Zustand des Bezirks merklich in der Richtung auf  $=0$  hin zu verschieben; da mit dieser Verschiebung im quadratischen Falle  $-dE(q)/dq$  stark abnimmt, im linearen aber konstant bleibt, wird plausibel, daß im ersteren Falle die Bewegung des inneren

Zustandes des Bezirks auf  $g=0$  hin beschleunigt erfolgt, im letzteren Falle aber nicht. Die Umwandlung vollzieht sich also einmal in einem Temperaturpunkt und im zweiten Falle in einem größeren Gebiet. Die genauen quantitativen Verhältnisse kann man natürlich nur durch eine eingehende Berechnung, wie sie oben angegeben ist, finden.

Fig. 2 mag zum Schluß noch einmal den starken Einfluß des quadratischen Gliedes in Gleichung (3a) verdeutlichen. Es sind nach Tabelle 2 und 3 die Molwärme im Umwandlungsgebiet für die Fälle  $\gamma = -1.10$ ,  $\gamma = -1.15$  und  $N = 1000$  angegeben. Die Temperatur ist in Teilen der Temperatur  $T_u$  des Umwandlungspunktes (Maximum der Molwärme) angegeben.  $T_u$  ist dabei willkürlich gleich 10 gesetzt worden. Die auffällige Verbreiterung der Umwandlung beim Übergang  $\gamma = -1.10$  zu  $\gamma = -1.15$  springt bei Betrachtung der Figuren besonders in die Augen.

### V. Kinetische Erscheinungen.

Bei vielen Umwandlungen beobachtet man die Erscheinung der thermischen Hysteresis, die darin besteht, daß bei zunehmender Temperatur der Umwandlungspunkt bei einer etwas höheren Temperatur geföhren ist als bei abnehmender Temperatur. Man erhält also zwei  $E_u - T$ -Kurven, je nachdem, ob man bei zunehmender oder abnehmender Temperatur beobachtet. Wir wollen nun sehen, wie man diese Erscheinung im Rahmen der oben ausgeführten Theorie verstehen kann.

Bislang hatten wir die Stabilität und Größe der Bezirke — also letzten Endes die Zahl  $N$  — als durch das Experiment vorgegeben angesehen; jetzt bleibt noch zu untersuchen, wie es überhaupt zur Bildung bestimmter ausgerichteter Bezirke kommt. Hier ist zunächst zu bemerken, daß wesentlich unterhalb des Umwandlungspunktes, wenn sich eine fast totale Ordnung eingestellt hat, die einzelnen Bezirke scharf gegeneinander abgegrenzt sind und, prinzipiell möglich ist, anzugeben, welche Einzelmoleküle zu den einen und welche zum anderen Bezirk gehören. Hat sich oberhalb des Umwandlungspunktes eine fast völlige Desorientierung herausgebildet, so kann man nicht mehr von bestimmten Makromolekülen reden, da sich die Grenzen gänzlich verwischt haben<sup>1</sup>. Beim ab-

<sup>1</sup> Im Umwandlungsgebiet sind die Makromoleküle noch deutlich zu erkennen; so haben sich z. B. nach Tabelle 1 in dem Punkte, in dem  $\langle C \rangle$  seinen größten Wert erreicht, erst 15% der Moleküle in die andere Richtung eingestellt.

nählichen Abkühlen über den Umwandlungspunkt hinweg muß also die Abgrenzung der Bezirke erfolgen.

Die Entstehung eines Bezirkes hat man sich so vorzustellen, daß eine gewisse Zahl von Einzelmolekeln sich zufällig in die gleiche Richtung einstellt. Energetisch gesehen ist dieser Prozeß begünstigt, statistisch stellt er aber einen äußerst unwahrscheinlichen Vorgang dar. Wenig oberhalb der Umwandlungstemperatur ist bei großen Bezirken die Desorientierung fast vollständig, so daß bei kleinen Temperaturänderungen keine starke Änderung des Orientierungsgrades notwendig wird; man kann dann erwarten, daß die Umwandlung beim Abkühlen zunächst ebenso erfolgt wie beim Erwärmen, daß sich praktisch kaum irgendwelche Molekeln auszurichten haben. Man kann somit sagen, daß dort die Einstellung des Orientierungs-Desorientierungsgleichgewichtes ebenso vor sich geht wie bei großen Bezirken. In unmittelbarer Nähe des Umwandlungspunktes wird dies anders, weil sich jetzt der Orientierungsgrad der großen Bezirke stark mit der Temperatur ändert, es sollten sich also jetzt sehr viele Molekeln in eine gemeinsame Richtung einstellen. Dieser unwahrscheinliche Prozeß findet dann nicht statt, sondern die Molekeln werden sich in kleineren Verbänden ausrichten, denn kleinere Bezirke erfordern bei der gleichen Temperaturänderung wegen der kleineren Molwärme im Umwandlungsgebiet eine geringere Änderung des Orientierungsgrades, dabei braucht die Einorientierung in den einzelnen Verbänden nicht gleichzeitig zu erfolgen.

Nun ist aber noch auf folgenden Punkt zu achten: Die Temperatur  $T_u$  hängt von der Umwandlungswärme ab. Bisher hatten wir die Einwirkung der Nachbarbezirke auf den gerade betrachteten vernachlässigt. Wegen der im Verhältnis zum Inhalt größeren Oberfläche eines kleineren Bezirkes wird die Einwirkung der anders orientierten Nachbarn auf einen kleineren Bezirk prozentual größer sein als bei einem großen Bezirk. Die Einwirkung besteht im wesentlichen in einer energetischen Auflockerung der Koppelung innerhalb des kleineren Bezirkes, was man formal durch eine Verringerung der Umwandlungsenergie der kleineren Bezirke beschreiben kann. Mit der geringeren Umwandlungsenergie sinkt aber gleichzeitig die Umwandlungstemperatur. Man kann also sagen, daß  $T_u$  noch von  $N$  abhängt; da unsere frühere Annahme einer homogenen Bezirksgröße bisher nicht streng erfüllt ist, so sieht man, daß eine vorliegende Inhomogenität den „Umwandlungspunkt“ unschärfer macht. Die

Inhomogenität ist damit auch eine weitere Ursache dafür, daß die Molwärme kurz unterhalb ihres Maximums höhere Werte annimmt als im entsprechenden Temperaturpunkt oberhalb  $T''_u$ .

Weil bei der Abkühlung die Einstellung der Orientierung in kleineren Verbänden erfolgt und die Umwandlungstemperatur kleiner Bezirke niedriger liegt als die größerer Bezirke, wird verständlich, daß beim Abkühlen die Umwandlung bei einer etwas niedrigeren Temperatur erfolgt als beim Erwärmen. Die benachbarten kleineren Bezirke, die jetzt beim Abkühlen zeitlich nacheinander entstanden sind, aber zufällig die gleiche Orientierung erhalten haben, rücken dann beim weiteren Abkühlen zu einem größeren Bezirk zusammen. Beim späteren Erwärmen fungiert dann dieser größere Bezirk wieder als eine Einheit, die ihre Umwandlung bei der höheren Temperatur besitzt.

Bevor diese mehr qualitativen Überlegungen eine rechnerische Bestätigung erhalten, mag noch auf den Vergleich mit Keimbildungserscheinungen hingewiesen werden. Bei der Bildung von Flüssigkeiten und Kristallen aus übersättigten Dämpfen spielen die Flüssigkeitskeime bzw. Kristallkeime eine ausschlaggebende Rolle<sup>1)</sup>. Diese besitzen die Eigenschaft, von einer gewissen Größe ab durch sukzessive Anlagerung weiterer Dampfmoleküle zu wachsen. Unser kleinen Bezirke, die beim Abkühlen entstehen, lassen sich gleichfalls als Orientierungskeime ansprechen. Diese besitzen aber nicht die Eigenschaft des stetigen Wachstums. Der Prozeß der Orientierung läuft nur über Keime. Die kleinen Keime als ganzes können sich dann gewissermaßen zu größeren zusammenlagern.

Um den oben beschriebenen Sachverhalt zu erfassen, fragen wir zunächst danach, wie wahrscheinlich es ist, daß sich in einem Bezirk der Größe  $N$ , in dem sich bei einer bestimmten Temperatur ein dieser Temperatur entsprechender Orientierungsgrad  $q_1$  eingestellt hat, bei weiterer Abkühlung ein dieser Abkühlung entsprechende größerer Orientierungsgrad  $q_2$  in eben diesem Bezirk einstellt. Wenn wir vorab von energetischen Verhältnissen abgehen, so verhalten sich die Häufigkeiten, mit denen sich die Makromolekeln in den durch  $q_2$  und  $q_1$  gekennzeichneten Zuständen aufzuhalten bestrebt sind, wie:

$$e^{-(N/2) q_2^2} : e^{-(N/2) q_1^2} = e^{-(N/2)(q_2^2 - q_1^2)} : 1, \quad (2)$$

<sup>1)</sup> Siehe hierzu R. BECKER und W. DÖRING, Ann. Physik **24** (1935) 719.

Gleichung (23) liefert sozusagen einen geometrischen Konfigurationsfaktor, der angibt, um wieviel günstiger bzw. ungünstiger die Endkonfiguration als die Ausgangskonfiguration ist<sup>1)</sup>. Wenn nun bei der Abkühlung eine gewisse Abkühlungsgeschwindigkeit innegehalten wird, so müssen noch die beim Einstellen der Einzelmolekeln in die Vorzugsrichtung zu überwindenden Aktivierungsenergien berücksichtigt werden. Der einfachste Ansatz ist hier der, die Aktivierungsenergie, die aufgewandt werden muß, um in dem Bezirk soviel Einzelmolekeln in die Vorzugsrichtung einzurichten, daß von  $q_1$  ausgehend der Orientierungsgrad  $q_2$  erreicht wird, der Energieänderung zwischen den beiden Zuständen proportional zu setzen.

Für die differentielle Energieänderung des Bezirks bei einer Temperaturänderung um  $dT$  gilt, wenn die quadratische Beziehung besteht:

$$E_N = N \varepsilon_0 (1 - q^2),$$

$$\Delta E_N(q) = -N \varepsilon_0 2q \frac{dq}{dT} dT. \quad (24)$$

Für die aufzuwendende Aktivierungsenergie kommt demnach

$$A_N(q) = -N \alpha_0 2q \frac{dq}{dT} dT. \quad (24a)$$

$\alpha_0: \varepsilon_0$  ist der erwähnte Proportionalitätsfaktor. Wenn wir den Ausdruck (24) bei zunehmender Temperatur verwenden wollen, so müssen wir bei abnehmender Temperatur, da dann die „Reaktion“ im umgekehrten Sinne verläuft, die Aktivierungsenergie um den Betrag  $\Delta E_n$  der Wärmetönung zwischen dem Zustand  $q_1$  und dem Zustand  $q_2$  erniedrigen. Da die Aktivierungsenergien für beide Reaktionsrichtungen positiv sein müssen, gilt  $\alpha_0 > \varepsilon_0$ .

Für die Umwandlungsgeschwindigkeit  $U$  erhält man also bei abnehmender Temperatur:

$$U = Z \cdot e^{-(N/2) 2q (dq/dT) dT} \cdot e^{-(N \alpha_0/kT) 2q (dq/dT) dT} \cdot e^{(N \varepsilon_0/kT) 2q (dq/dT) dT}, \quad (25)$$

wenn in (23) für  $q_2^2 - q_1^2$  der Ausdruck  $2q \cdot \frac{dq}{dT} dT$  gesetzt wird und  $Z$  einen Stoßfaktor bedeutet, der angibt, wieviel Elementarakte in der Zeiteinheit vorkommen, die ein Einrichten einer Einzelmolekel von der einen Richtung in die andere bewirken können. Diese Zahl ist gleich der Zahl der Stöße pro Zeiteinheit innerhalb der Makro-

<sup>1)</sup> Die analoge Beziehung für die Häufigkeit von der wahrscheinlichsten Verteilung lautet in der elementaren Statistik bekanntlich:  $W_2: W_1 = e^{\Delta S/k}$ , wenn  $S$  die Entropie bezeichnet.



molekel, welche größenordnungsmäßig  $N \cdot 10^{13}$  beträgt, da ein Einzelmolekül etwa  $10^{13}$  Schwingungen in der Sekunde ausführt.  $dT$  bedeutet dann die in der Zeiteinheit erfolgende Temperaturänderung.

Bei zunehmender Temperatur kommt für die Umwandlungsgeschwindigkeit:

$$U = Z \cdot e^{-(N/2) 2q (dq/dT) dT} \cdot e^{(N\alpha_0/kT) 2q (dq/dT) dT} \quad (25a)$$

$dT$  besitzt in (25) ein negatives, in (25a) ein positives Vorzeichen. Die Größe  $2q \cdot dq \cdot dT$  läßt sich leicht auf calorische Daten zurückführen. Wegen  $E_m(q) = E_0(1 - q^2)$  kommt:

$$C_v = \frac{dE_m}{dT} = -E_0 2q \frac{dq}{dT}.$$

Die Gleichungen (25) und (25a) nehmen damit die Form an:

$$dT < 0$$

$$U \approx N \cdot 10^{13} e^{[(C_v/E_0)(N/2) + (C_r N/RT)(A_0/E_0) - 1] dT}, \quad (26)$$

$$dT > 0$$

$$U \approx N \cdot 10^{13} e^{[(C_v/E_0)(N/2) - (C_r N/RT)(A_0/E_0)] dT}, \quad (26a)$$

wo  $N_L \cdot \alpha_0 = A_0$  gesetzt ist. Die ausschlaggebende Größe ist hier der Exponent der  $e$ -Funktion. Setzt man für  $C_r$  die außerhalb des engeren Umwandlungsgebietes gültigen Beziehungen (13a) oder (15a) ein, nach denen  $C_r$  umgekehrt proportional zu  $N$  ist, so erkennt man, daß die Exponenten gar nicht explizit von  $N$  abhängen. Nach (26) und (26a) verläuft die Umwandlung dann wegen des Faktors 2 schneller über die größeren Bezirke. Im eigentlichen Umwandlungsgebiet, wo  $C_r$  proportional zu  $N$  ist, wird selbst im Falle  $A_0 = E_0$  in (26) der Exponent so groß, daß die Umwandlung nur über relativ kleine Bezirke verläuft. Anders ist es bei der Erwärmung [Gleichung (26a)], hier wirken die beiden Glieder im Exponenten einander entgegen, so daß bei  $A_0 = E_0$  wegen  $E_0 = RT_{\nu}/2$  der Exponent im Punkte  $T_{\nu}$  verschwindet oder bei  $A_0 > E_0$ , da  $A_0$  meist nicht sehr viel oberhalb  $E_0$  liegen wird, längst nicht so groß wird wie in (26); es wird also hier die Umwandlung über relativ große Bezirke erfolgen. Damit haben wir gerade den oben auf S. 151 qualitativ beschriebenen Sachverhalt rechnerisch bestätigt. Man sieht aber auch, daß unterhalb des Umwandlungspunktes, wenn man wieder in das Gültigkeitsgebiet von (15a) gelangt, sich nach (26) die Tendenz zeigt, die Orientierung wieder in größeren Bezirken vorzunehmen gelegentlich wird dann sogar ein geringes vorübergehendes Ansteigen

der Temperatur beobachtet<sup>1)</sup>, ohne daß aber die entsprechende Temperatur, die beim gleichen Energieinhalt beim Erwärmen vorlag, erreicht wird. Es scheint demnach in diesen wenigen Fällen ein geringes Wachstum der kleinen Bezirke (Keime) möglich zu sein, die Vergrößerung der Bezirke braucht also nicht allein durch Aneinanderlagern der kleineren zu erfolgen. Immerhin ist diese Erscheinung auf sehr wenige Substanzen beschränkt.

Ein merkwürdiger bei der thermischen Hysterese beobachteter Effekt läßt sich im Rahmen unserer Überlegungen jetzt gleichfalls erstehen. Erwärmt man nämlich den Kristall von tiefen Temperaturen kommend bis ins Umwandlungsgebiet hinein, ohne das Umwandlungsgebiet zu überschreiten, und kühlt dann wieder ab, so kommt es ganz darauf an, wie weit man erwärmt hat, ob man auf der gleichen Energie-Temperaturkurve wieder herunterkommt, oder ob man in das Gebiet der Hysteresisschleife im  $(E-T)$ -Diagramm eintritt, sich dem Abkühlungsast der Hysteresisschleife nähert und dann erst den Teil der Umwandlung rückgängig macht, den man beim Aufheizen erzielt hat<sup>2)</sup>. In unserer Sprechweise hieße dies, daß je nachdem, wie weit die Umwandlung fortgeschritten ist, die Abkühlung und Wiederherstellung der Orientierung gleich über große oder erst über kleinere Bezirke erfolgt. Gleichung (26) zeigt sofort, daß, solange Gleichung (15a) wenigstens näherungsweise Gültigkeit erhält, die Umwandlung beim Abkühlen über die großen Bezirke verläuft und erst dann, wenn die Umwandlung schon zu weit fortgeschritten ist, die Umwandlung über die kleineren erfolgt.

Aus (26) entnimmt man, daß bei geringerer Abkühlungsgeschwindigkeit (kleines  $dT$ ) die Einstellung der Orientierung in etwas größeren Bezirken erfolgt als bei größerer Abkühlungsgeschwindigkeit, es sollten dann zufolge Gleichung (12) beim Wiedererwärmen höhere Molwärmen gefunden werden. Dieser Effekt ist noch nicht eingehend untersucht, immerhin scheinen einige bisher erhaltene Ergebnisse für sein Vorhandensein zu sprechen<sup>3)</sup>. Überhaupt kann man aus (26)

1) CLUSIUS und WEIGAND, Z. Elektrochem. **44** (1938) 674. A. EUCKEN und J. SCHRÖDER, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (II. N. F.) **65** (1938). 2) EUCKEN und GÜTTNER, loc. cit., zitiert S. 131. 3) Versuche am  $CH_4$ , bei denen die Hysterese untersucht wurde, wobei eine verhältnismäßig geringe Abkühlungsgeschwindigkeit eingehalten werden mußte, lieferten beim Wiedererwärmen höhere maximale  $C_p$ -Werte (bis 120 cal) (siehe EUCKEN und BARTHOLOMÉ, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (N. F. II) **2** (1936) 51), als sie vorher von CLUSIUS und PERLICK

und (26a) für jedes  $dT$  und  $T$  einen günstigsten Wert von  $N$  angeben. Man bemerkt aber sofort, daß (26a) dazu führt, daß oberhalb  $T_u$  — insbesondere wenn  $A_0 E_0 \approx 1$  — besonders hohe Werte von  $N$  die günstigsten sind. Das bedeutet, daß die Umwandlung sich beim Erwärmen oberhalb von  $T_u$  noch rascher vollzieht, als dies nach (13a) bei durchweg konstantem  $N$  zu erwarten wäre, daß also  $C_c$  schneller wieder normale Werte annimmt. Man sieht jetzt, daß ein völlig reversibler Verlauf der Umwandlung, die etwa bei unendlich langsamer Erwärmung und Abkühlung zu erzwingen wäre, aber praktisch unerreichtbar ist, über unendlich große Bezirke verlaufen müßte. Dann erhielt man nach Gleichung (15a) und (13a) eine absolut scharfe Umwandlung (Umwandlung erster Art) mit einer etwas höher gelegenen Umwandlungstemperatur als bei großen aber endlichen Bezirken.

Weiter sieht man aus (26), daß bei relativ großem  $A_0$  und extremer hoher Abkühlungsgeschwindigkeit das günstigste  $N$  so klein werden kann, daß praktisch keine Orientierung eintritt — ein mit  $N=1$  orientierter Bezirk ist ja identisch mit einem ungeordneten — es ist aber natürlich beim Erwärmen nichts Analoges möglich. Gleichung (26a) zeigt, daß jenseits einer bestimmten Temperatur der Exponent positiv wird, daß also selbst bei sehr raschem Erwärmen eine Aufhebung der Orientierung mit großer Geschwindigkeit eintreten muß. Ein Unterkühlen ist daher wesentlich leichter als ein auch nur geringfügige Überhitzung.

Wir wollen noch für den Fall des linearen Zusammenhanges zwischen  $E(q)$  und  $q$  die den Gleichungen (26) und (26a) entsprechenden Beziehungen aufstellen. Eine Hysteresiserscheinung wird man hier aber schon im Hinblick auf Gleichung (22) weniger erwarten, da während des größten Teils der Umwandlung die Molwärme gar nicht von  $N$  abhängt und diese sich auch gar nicht so stark mit der Temperatur verändert wie im quadratischen Fall. Nur in der Nähe von  $T_u/2$  könnte ein Hysteresiseffekt beobachtet werden, da dort die Molwärme noch am stärksten durch  $N$  beeinflusst wird.

Das erste Glied in (25), das den geometrischen Faktor darstellt, bleibt natürlich unverändert, in den die Energie bzw. die

(Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 319) gefunden wurden (maximal 70 bis 80 cal, welche die Molwärme nur bei der Erwärmung verfolgten und daher keinen Anlaß hatten, ihr Präparat möglichst langsam abzukühlen).

Aktivierungsenergie enthaltenden Gliedern ist überall an Stelle von  $2q \cdot dq/dT$  der Ausdruck  $dq/dT$  zu setzen. Wegen  $E_m = E_0 \cdot (1 - q)$  gilt jetzt  $(E_0 - E_m)/E_0 = q$  und  $C_v/E_0 = -dq/dT$ . Wir erhalten somit an Stelle von (26) und (26a):

$$dT < 0$$

$$U \approx N \cdot 10^{13} \cdot e^{[(C_v \cdot N/E_0) \cdot (E_0 - E_m)/E_0 + (C_v \cdot N/RT)(A_0/E_0 - 1)] dT}, \quad (27)$$

$$dT > 0$$

$$U \approx N \cdot 10^{13} \cdot e^{[(C_v \cdot N/E_0) \cdot (E_0 - E_m)/E_0 - (C_v \cdot N/RT)(A_0/E_0)] dT}. \quad (27a)$$

Im Punkte  $T = T_u/2$ , wo nach Tabelle 3  $(E_0 - E_m)/E_0$  nahezu gleich 1, wird in (27a) wegen  $E_0 = RT_u/2$ , wenn wieder  $A_0/E_0 \approx 1$ , der Exponent sehr klein, so daß die Einstellung beim Erwärmen besser über große Bezirke erfolgt. Da die Molwärme  $C_v$  jetzt im Verhältnis zum vorigen Fall klein ist, wird der Unterschied des Exponenten in (27) gegen den in (27a) viel geringer als in (26) und (26a), so daß der Unterschied der Bezirksgröße beim Erwärmen und Abkühlen nicht mehr so stark ist. Nimmt man noch dazu, daß, wie schon erwähnt, die Molwärme hier, selbst im Punkte  $T = T_u/2$  längst nicht so stark von  $N$  abhängt wie oben, so wird man von einer Hysterese nichts mehr bemerken, zumal selbst im oben behandelten Falle die Hysteresisverschiebung meist nur einige Zehntelgrade beträgt.

Der durch die Experimente gelieferte Tatbestand stimmt damit insofern überein, daß die Hysterese allmählich verschwindet, wenn man zu einer Substanz in steigendem Maße Fremdatome zusetzt, so daß das Umwandlungsgebiet immer mehr verbreitert und die Molwärme im Maximum stark herabgesetzt wird<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Hier läßt sich der merkwürdige Fall des  $NH_4Cl$  und  $ND_4Cl - ND_4Cl$  besitzt im Gegensatz zum  $NH_4Cl$  keine Hysterese (T. SMITS und MC. GILLAVRY, Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 97; SMITS, A. MULLER und KRÖGER, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 177) — insofern einordnen, als die Umwandlung beim  $ND_4Cl$  in einem wesentlich breiteren Gebiet stattfindet. Nach S. 134 sollte man allerdings erwarten, daß das schwere Isotop wie beim Methan die schärfere Umwandlung zeigt. Beim Ammoniak liegen die Verhältnisse aber schon deshalb anders, weil hier nur die Ammoniumgruppe an der Rotationsumwandlung beteiligt ist, die  $N$ -Atome aber gewissermaßen störend einwirken. Außerdem ist die Umwandlungswärme im Vergleich zu der relativ hohen Umwandlungstemperatur beim  $NH_4Cl$  sehr gering — beim  $ND_4Cl$  noch nicht gemessen — so daß hier besonders extreme Verhältnisse vorliegen, die vielleicht eine besondere Untersuchung benötigen.

## Schluß.

## Sekundärererscheinungen und ein Ausblick auf das Problem der Nullpunksentropie.

Die oben gegebene Deutung der Umwandlungsphänomene bezieht sich nur auf die reine Umwandlung, nicht aber gleichzeitig auf die durch die Umwandlung bedingten Sekundärererscheinungen wie z. B. eine Änderung der Gitterstruktur. Da die Gitteränderungen, also die Umwandlung von einem Gittertyp in einen anderen normalerweise über eine Phasenumwandlung erster Art verläuft, so besteht natürlich die Möglichkeit, daß eine der Orientierungsumwandlungen eine Gitterumwandlung einleitet, welche letztere dann der ganzen Umwandlung den Charakter einer Phasenumwandlung erster Art aufprägen kann. Solange die Orientierungsumwandlung allein maßgebend für den Umwandlungscharakter bleibt, wird diese sich selbst wenn sie von einer Gitteränderung begleitet wird, in einen endlichen Temperaturintervall vollziehen. Die durch die Umwandlung bedingte Volumenänderung hat wiederum Rückwirkung auf die kalorischen Eigenschaften, insofern als z. B. nach der Umwandlung ein erhöhter Druck auf die Substanz ausgeübt wird, der die thermische Hysterese beeinflussen kann<sup>1)</sup>, daneben bedingt sie den Unterschied von  $C_p$  und  $C_v$ .

Die hier angegebene Beziehung  $E_0 = RT_u/2$  wird durch die sekundären Erscheinungen natürlich in der Weise modifiziert, daß  $E$  nach höheren Werten verlagert wird. Außerdem war die Beziehung unter der vereinfachten Annahme abgeleitet, daß für die Einzelmolekel nur zwei Richtungseinstellungen möglich seien. Im allgemeinen wird man aber mit mehr Einstellungen rechnen müssen, wodurch  $E_0$  gleichfalls ein wenig nach oben verschoben wird.

Unsere Überlegungen haben gezeigt, daß die Umwandlungen nur indirekt mit der Rotation der Molekel im Gitterverband zu tun haben, daß der eigentliche Umwandlungseffekt vielmehr an einer gemeinsamen Orientierung beruht. Den Namen „Rotationsumwandlung“ darf man darum nicht zu wörtlich auffassen, etwa derart, daß unterhalb des Umwandlungspunktes die Einzelmolekel des Kristalls nur Torsionsschwingungen ausführen können, oberhalb des Umwandlungspunktes aber praktisch frei rotieren; immerhin wird die Einstellung in eine Richtung durch eine Rotation bewirkt.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die Deutung der thermischen Hysterese durch F. FRANK und K. WIRTZ, Naturwiss. **26** (1938) 687.



so daß der Name Rotationsumwandlung schon eine Berechtigung besitzt.

Das Auftreten mehrerer Umwandlungspunkte pflegte man im Rahmen der eben angedeuteten extremen Rotationsauffassung als sukzessives Einsetzen der freien Rotation um mehrere Raumrichtungen zu deuten. Die hier entwickelte Orientierungstheorie läßt das Vorhandensein mehrerer Umwandlungspunkte ähnlich als schrittweise Aufhebung von Orientierungen verstehen. So kann etwa unterhalb des tieferen Umwandlungspunktes eine Ausrichtung der Einzelmolekeln in parallelen Geraden vorliegen; zwischen diesen und dem nächsten Umwandlungspunkt aber eine solche in parallelen Ebenen.

Eine interessante Anwendung gestattet die oben entwickelte Theorie auch auf die Frage der Nullpunktsentropie. Wenn nämlich in einem festen Körper die Molekeln sich in genau zwei Weisen einrichten können, wie dies z. B. beim  $CO$  und  $N_2O$  der Fall ist, wo die Molekülschwerpunkte sich ins Gitter einpassen, das  $O$ -Atom aber in eine und die  $N$  bzw. das  $C$ -Atom in die entgegengesetzte Richtung weisen<sup>1)</sup>, so kann es sein, daß die Aktivierungsenergien des Orientierungsprozesses so groß im Vergleich zur Umwandlungswärme ist, daß die Umwandlung sich beim Abkühlen überhaupt nicht innerhalb der verfügbaren Zeiten erzwingen läßt, so wird man, da nunmehr am absoluten Nullpunkt kein ideal geordneter Kristall vorliegt, eine Nullpunktsentropie feststellen, die gerade der Umwandlungsentropie der übergangenen Umwandlung entspricht. Hierfür finden wir sowohl im Falle, daß  $E(q)$  linear als auch, daß  $E(q)$  quadratisch von  $q$  abhängt, wenn  $N$  hinreichend groß ist,  $S_u \approx E_0/T_u = R/2 \approx 1.0$  e.s.E.; ist  $N$  nur so groß, daß das Umwandlungsintervall breiter wird, so findet man hierfür, da der Hauptanteil der Umwandlung unterhalb  $T_u$  geleistet wird, einen etwas höheren Wert. Man kann vielleicht mit 1.0 bis 1.1 e.s.E. rechnen. Die Wahl der Größe  $N$  scheint hier vorab noch mit einer gewissen Willkür behaftet, man muß aber wohl bedenken, daß die eine gemeinsame Ausrichtung bedingende Wechselwirkungskraft zwischen den Einzelmolekeln nur ein gewisses maximales  $N$  zulassen, welches auch bei der Bestimmung derjenigen Größe der Bezirke, über die die günstigste Einstellung der Umwandlung geschah — die wir anlässlich der Untersuchung der thermischen Hysterese vornahmen — nicht überschritten werden

<sup>1)</sup> Die zwei möglichen Einstellungen sind also  $CO$  und  $OC$  bzw.  $NNO$  und  $ONN$ .

kann. Dieses maximale  $N$ , das übrigens durch die Größe der Aktivierungsenergie nicht beeinflusst wird, hat man hier wohl einzusetzen. Im übrigen spielt der genaue Wert von  $N$  meist keine große Rolle, da die Entropie durch ihn nur unwesentlich beeinflusst wird. Beim  $CO$  und  $N_2O$  sind nur in der Tat Nullpunktsentropien vom angegebenen Betrage gefunden worden<sup>1)</sup>, auch beim  $NO$  liegt die gefundene Nullpunktsentropie von 0,75 e.s.E. vielleicht noch innerhalb der Fehlergrenzen bei diesem Wert. Man braucht also hier nicht mit einer partiellen Einstellung der Orientierung zu operieren, wie es erforderlich wird, wenn man als theoretischen Wert für die Nullpunktsentropie in diesen Fällen den Ausdruck:  $R \cdot \ln 2 = 1,38$  e.s.E. nimmt, den man erhält, wenn man mit Einzelmolekeln rechnet, die sich in zwei Richtungen einzustellen vermögen, wenn man also das maximale  $N$  als  $N_{\max} = 1$  setzt. Man darf also die gegenseitige Koppelung der Einzelmolekeln in geordneten Verbänden bei der Bestimmung der Nullpunktsentropie nicht außer acht lassen. Nach den letzten Bemerkungen muß man allerdings mit isolierten Molekeln operieren, wenn die für die Koppelung verantwortlichen Kräfte zu gering sind; so erhält man z. B. beim  $CH_3D$  zufolge der vier möglichen Lagen des  $D$ -Atoms am Methantetraeder als Nullpunktsentropie den Betrag  $R \ln 4$ , da der Unterschied der Kräfte bei der verschiedenen Lage des  $D$ -Atoms zu gering ist.

Das  $HD$  scheint hier eine Ausnahme zu bilden, da man wegen der beiden möglichen Lagen des  $D$ -Atoms bei ungeordneter Lage der  $HD$ -Molekeln im Kristall eine Nullpunktsentropie der Größe  $R \ln 2$  erwarten würde, während von CLUSIUS, POPP und FRANK (loc. cit.) hierfür innerhalb der Fehlergrenzen ein Wert von  $R \ln 1 = 0$  gefunden wurde. Wenn man also nicht annehmen will, daß bei den erreichten tiefen Temperaturen eine gemeinsame Ausrichtung der  $HD$ -Molekeln stattgefunden hat, so ist noch zu begründen, warum die beiden vom klassischen Standpunkt verschiedenen Orientierungen  $HD$  und  $DH$  im Kristall quantenmechanisch nur einen Zustand darstellen. Bedenkt man nun, daß die beiden klassisch gesehen stabilen Einstellungen  $HD$  und  $DH$  durch einen Potentialberg voneinander getrennt sind, durch den die Molekel selbst am absoluten Nullpunkt vermittle eines Tunneleffektes äußerst rasch hindurchschwingen bzw. rotieren kann, so sieht man, daß die einzelne Lage

1) K. CLUSIUS, L. POPP und A. FRANK, *Physica* 4 (1937) 1105.

der Molekel sich nur eine sehr kurze Zeit  $\Delta t$  hält. Der Energieunterschied  $\Delta E$  zwischen den Lagen  $HD$  und  $DH$  einer Molekel ist aber auch extrem klein. Hier gilt nun offenbar  $\Delta t \cdot \Delta E \ll h$ , daher kann man die beiden klassisch als verschiedene anzusprechende Zustände quantenmechanisch nicht mehr als zwei getrennte stationäre Zustände im Kristall ansehen<sup>1)</sup>. Man kann daher auch sagen, daß die beiden Isotopen  $H$  und  $D$  in ihren Eigenschaften innerhalb des Kristalls so ähnlich werden, daß man die Molekel ebenso ansehen darf wie eine  $H_2$ - oder  $D_2$ -Molekel und hat daher hier eine Analogie zum GIBBSschen Paradoxon, nach dem ja die Unterscheidbarkeit mehrerer Partikel immer zu einer Mischentropie führt, die in dem Moment verschwindet, wo die Teilchen ununterscheidbar werden.

### Anhang.

Es sei noch der Beweis der auf S. 140 gebrauchten asymptotischen Beziehung:

$$\int_0^{V\beta^*} e^{\zeta^2} d\zeta \approx \frac{e^{\beta^*}}{2\sqrt{\beta^*}} \cdot \frac{1}{1 - 1/2\beta^*} \quad (14)$$

nachgeholt. Hierzu gelangt man wie folgt: Die Substitution  $\zeta^2 = u$  führt zu:

$$\int_0^{V\beta^*} e^{\zeta^2} d\zeta = \frac{1}{2} \int_0^{\beta^*} u^{-1/2} e^u du = \frac{1}{2} \int_0^{\beta^*} e^u - 1/2 \ln u \, du.$$

Setzen wir weiter  $u = \beta^* - s$ , so entsteht:

$$\begin{aligned} \int \dots d\zeta &= \frac{1}{2} \int_0^{\beta^*} e^{\beta^* - s - 1/2 \ln(\beta^* - s)} ds = \frac{1}{2} e^{\beta^*} \int_0^{\beta^*} e^{-s - 1/2 \ln(1 - s/\beta^*) - 1/2 \ln \beta^*} ds \\ &= \frac{e^{\beta^*}}{2\sqrt{\beta^*}} \left[ \int_0^\vartheta e^{-s + 1/2 s/\beta^* - 1/2 (\ln(1 - s/\beta^*) + s/\beta^*)} ds + \int_\vartheta^{\beta^*} \frac{e^{-s}}{\sqrt{1 - s/\beta^*}} ds \right], \end{aligned}$$

wo  $\vartheta$  einen geeigneten Zwischenwert zwischen 0 und  $\beta^*$  bedeutet, der, wenn  $\beta^*$  groß genug ist, so gewählt werden kann, daß

$$\left( \ln \left( 1 - \frac{s}{\beta^*} \right) + \frac{s}{\beta^*} \right)$$

<sup>1)</sup> Die Tatsache, daß es entartete Zustände gibt, bei den  $\Delta E = 0$  ist, kann nicht als Gegenbeispiel angeführt werden, da bei diesen  $t$  unendlich groß wird (z. B. beim Rotator die Rotationszustände  $e^{+m i \varphi}$  und  $e^{-m i \varphi}$ ). — Von CLUSTERS, POPP und FRANK (loc. cit.) werden verschiedene Erklärungsmöglichkeiten für den Effekt angedeutet, von denen eine der hier gegebenen ziemlich nahe kommt, ohne daß sich die Autoren aber auf eine bestimmte Erklärung festlegen.

für  $s < \vartheta$  von der Ordnung  $(s \beta^*)^2$  ist, und wegen  $\int_0^{\vartheta} \frac{ds}{1 - s \beta^*} = \frac{\beta^* \pi}{2}$  das zweite Integral, dessen Wert dann kleiner als  $\beta^* e^{-\frac{\pi}{2}} \pi/2$  ausfällt, neben dem ersten vernachlässigt werden darf. Da bei großem  $\beta^*$  die in quadratischen Glieder des Exponenten des ersten Integrals aber erst dann für den Integranden prozentual ins Gewicht fallen, wenn diese so klein geworden ist, daß das Integral praktisch seinen Grenzwert bereits erreicht hat, so dürfen wir die in  $s$  quadratischen Glieder einfach vernachlässigen und das Integral ersetzen durch:

$$\int_0^{\vartheta} \dots ds = \int_0^{\infty} e^{-(1-1/2 \beta^*)s} ds = \frac{1}{1 - 1/2 \beta^*},$$

womit (14) bereits bewiesen ist.

Herrn Prof. Dr. A. EUCKEN danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein reges Interesse und manche fördernde Diskussion während ihrer Durchführung.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Juli 1939.

### An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag  
der Zeitschrift für physikalische Chemie

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße

Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr.

Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

D.-A. II. Vj. 39. 12

# Calorimetrische Untersuchungen der physikalischen und aktivierten Adsorption des Wasserstoffs an Nickel.

Von

A. Eucken und W. Hunsmann.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 7. 39.)

Die aktivierte (chemische) und die VAN DER WAALSSsche Adsorption von Wasserstoff an Nickel werden 1. calorimetrisch und 2. mittelst einer Desorptionsmethode bei den Adsorptionstemperaturen von  $20^{\circ}$ ,  $90^{\circ}$  bzw.  $83^{\circ}$ ,  $195^{\circ}$  und  $273^{\circ}$  K untersucht.

Der Zweck der Untersuchung ist die Beantwortung folgender Fragen: 1. Besteht ein Zusammenhang zwischen der chemischen Adsorptionswärme und den Aktivierungswärmen bei der Desorption bzw. Adsorption? 2. Wie groß ist die VAN DER WAALSSsche Adsorptionswärme an einer reinen Metalloberfläche? 3. Beziehen sich bei sehr tiefen Temperaturen in meßbarer Anzahl Übergänge zwischen Adsorptionszuständen? Wir kamen zu folgenden Ergebnissen: 1. Hinsichtlich der Aktivierungswärme bei der Desorption existieren zwei ziemlich scharf voneinander getrennte Zentrenarten mit 9 bis 10 kcal/Mol (14% der insgesamt sorbierenden Stellen) und 18 bis 22 kcal/Mol (86%), während die zugehörigen Adsorptionswärmen entlang einem etwa linear verlaufenden Bande von 4 bis 18 kcal/Mol ansteigen. Mit diesem Bilde lassen sich alle beobachteten Erscheinungen befriedigend beschreiben. 2. Die Wärmetönung der VAN DER WAALSSschen Adsorption beträgt im Mittel 800 cal/Mol und ist sehr stark von der Belegungsstärke abhängig. 3. Übergänge bei tiefen Temperaturen, die als Tunneleffekt gedeutet werden könnten, wurden nicht beobachtet.

## 1. Einleitung und Überblick.

Bei der Adsorption von Gasen an festen Körpern kennt man zwei grundsätzlich verschiedene Typen, nämlich die physikalische und die aktivierte Adsorption; erstere kommt durch die VAN DER WAALSSsche Molekularattraktion, letztere durch vorwiegende chemische Kräfte zustande. Die Verhältnisse werden anschaulich dargestellt durch ein Potentialkurvenschema, welches im einfachsten Falle etwa die auf Fig. 1 wiedergegebene Gestalt besitzt<sup>1)</sup>. In dieser bedeuten  $W_I$  die Wärmetönung bei der physikalischen,  $W_{II}$  die bei der aktivierten Adsorption (strenggenommen bei  $T=0$ , ohne Berücksichtigung der

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu M. BORN und V. WEISSKOPF, Z. physik. Chem. (B) **12** (1931) 206. Ferner J. E. LENNARD-JONES, Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 341; J. H. DE BOER, Elektrochem. **44** (1938) 490.



sichtigung der Nullpunktsschwingung); die Höhe des Punktes *B* über der Nulllinie gibt die Aktivierungswärme  $E_A$  bei der Adsorption in den Zustand II an; der Abstand  $W_{II} + E_A = E_D$  liefert die Aktivierungswärme bei der Desorption aus dem Zustande II. Da der Potentialmulde I keine Energieschwelle vorgelagert ist, können in diese dem Adsorbens von außen sich nähernden Molekeln auch bei beliebigen tiefen Temperaturen hineingelangen. Bei höherer Temperatur werden in ihr aber nur noch sehr wenige Molekeln festgehalten, da hier die thermische Energie der Molekeln von der Größenordnung der Tiefe dieser Mulde ( $W_I$ ) wird. Doch gestattet die Lebhaftigkeit der Wärmebewegung nunmehr eine Überwindung der Potentialschwelle bei  $E_D$  so daß jetzt die aktivierte Adsorption in den Vordergrund tritt.

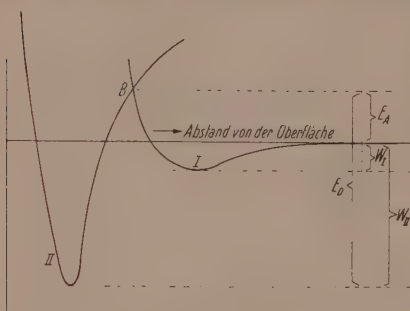


Fig. 1. Potentialkurvenschema.

Offenbar hängt es in erster Linie von der Größe der Aktivierungswärme  $E_A$  ab, ob sich beide Arten der Adsorption innerhalb eines gewissen Temperaturgebietes und innerhalb endlicher Beobachtungszeiten gleichzeitig bemerkbar machen oder ob innerhalb eines größeren oder kleineren Temperaturintervalles praktisch überhaupt keine Adsorption eintritt.

Indessen lassen die bisherigen Erfahrungen<sup>1)</sup> bereits deutlich erkennen, daß auch für ein bestimmtes Adsorbens und Adsorbat kein einziges Schema von der Gestalt der Fig. 1 zweifellos nicht ausreicht, daß vielmehr an ein und derselben Oberfläche in der Regel  $W_I$ ,  $W_{II}$  und  $E_A$  bzw.  $E_D$  von Punkt zu Punkt ziemlich verschiedene Größen annehmen können. Freilich ist es nach den vorliegenden Literaturangaben bis jetzt noch nicht möglich, von Fall zu Fall ein genaueres Bild zu entwerfen, innerhalb welcher Grenzen und mit welcher (relativen) Häufigkeit verschiedene Potentialkurven auftreten, die insbesondere durch e-

<sup>1)</sup> Da das überaus reichhaltige Schrifttum über aktivierte Adsorption nicht vollständig aufgezählt werden kann, begnügen wir uns mit einem Hinweis auf die zusammenfassende Darstellung dieses Themas in der Monographie von R. H. GRIFFITH, *Contact Catalysis*. Oxford 1936.

stimmte Werte von  $W_{II}$  und  $E_A$  bzw.  $E_D$  gekennzeichnet sind. Daher erblickten wir eine Aufgabe darin, einen Beitrag zur Ausfüllung dieser Lücke zu liefern, mußten uns aber hierbei vorläufig auf ein bestimmtes System, nämlich Nickel (als Adsorbens) und Wasserstoff (als Adsorbat) beschränken. Am leichtesten zugänglich sind die Desaktivierungswärmen  $E_D$ ; für diese gelangt man zu brauchbaren Relativwerten, indem man das beladene Adsorbens allmählich mit konstanter Geschwindigkeit erwärmt und die in den verschiedenen Temperaturgebieten entwickelten Gasmengen bestimmt; zur Auswertung bedient man sich hierbei eines einfachen Ansatzes, welcher einer bekannten für die Verdunstungsgeschwindigkeit gültigen Formel entspricht (näheres S. 180).

Die zu einem bestimmten  $E_D$  gehörigen (mittleren) Adsorptionswärmen (und damit auch die Aktivierungswärmen  $E_A$ ) wären nun am korrektesten zu erhalten, indem man in jedem Zeitpunkt des geschilderten Desorptionsversuches die verbrauchten Wärmemengen ermittelte. Dies ist zweifellos mittels einer geeigneten Differentialapparatur im Prinzip möglich, doch verzichteten wir vorläufig auf deren Verwendung und bestimmten anstatt dessen die differentiale Adsorptionswärme bei verschiedenen (konstanten) Temperaturen. Wie weiter unten näher dargelegt werden wird, gelingt es auf diesem (experimentell einfachen) Wege gleichfalls, wenigstens in großen Umrissen, das angestrebte Ziel zu erreichen.

Mit der voranstehend beschriebenen Aufgabestellung standen nun zwei weitere Probleme in engem Zusammenhang, die wir gleichfalls im Rahmen dieser Untersuchung behandeln konnten:

1. Wie verhält es sich mit der VAN DER WAALSSchen Adsorption an reinen Metallen? Unmittelbare Untersuchungen über dieses Thema (Adsorptionsisothermen oder Adsorptionswärme) liegen nur in recht spärlichem Umfang vor. LANGMUIR<sup>1)</sup> kam zu dem Ergebnis, daß Gase an reinem Platin, wenigstens oberhalb 90° K praktisch überhaupt nicht physikalisch adsorbiert werden. Indirekte Schlüsse ließen sich aus dem sogenannten Akkommodationskoeffizienten ziehen, der sich an reinen Metalloberflächen (im Gegensatz zu schwach oxydierten Metallen, Glas und dergleichen) als ungewöhnlich klein erwies<sup>2)</sup>. Hieraus folgt, daß die mittlere Verweilzeit der

<sup>1)</sup> I. LANGMUIR, J. Amer. chem. Soc. **40** (1918) 1361.    <sup>2)</sup> Zusammenstellung zahlreicher bisheriger Ergebnisse bei K. F. HERZFELD, Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys., Bd. **3**, Tl. **2**. Leipzig 1939. S. 237 ff.

Gasmolekeln nach ihrem Aufprall auf die Metalloberfläche nur sehr kurz und damit die VAN DER WAALSSche Adsorptionsenergie nur verhältnismäßig geringfügig sein kann (vgl. hierzu S. 179).

2. Finden Übergänge aus den Potentialmulden I der Fig. 1 in die Potentialmulden II statt, indem die Energieschwelle bei B nicht überschritten, sondern durchschritten wird? Die Möglichkeit des Auftretens eines derartigen quantenmechanischen Tunnelleffektes, dessen Vorhandensein bei anderen Erscheinungen, insbesondere bei dem radioaktiven  $\alpha$ -Zerfall als durchaus sichergestellt gelten darf, ist für den Fall der aktivierten Adsorption, der aktivierten Diffusion und für sonstige chemische Prozesse bereits mehrfach diskutiert worden<sup>1)</sup>, doch ist ein experimenteller Nachweis bisher in keinem Falle gelungen. Ein solches ließe sich am einfachsten und überzeugendsten erbringen, wenn man auch bei extrem tiefen Temperaturen noch Übergänge aus der Potentialmulde I in die Potentialmulde II feststellen könnte. Entsprechende Versuche stellten wir bei etwa 20° K an, indem wir Wasserstoff an aktivem Nickelpulver in ausreichender Menge physikalisch adsorbieren ließen und einmal das Verhalten des Systems calorimetrisch verfolgten (Übergänge von der Mulde I zur Mulde II hätten sich durch eine dauernde Wärmeentwicklung bemerkbar machen müssen), das andere Mal durch Aufnahme der oben bereits erwähnten Erwärmungs-(Desorptions-)Kurve nach stundenlangen Warten bei der Temperatur 20° K (die physikalisch adsorbierten Molekeln werden schon unmittelbar oberhalb 20° vergast, dagegen mußten auch bei höheren Temperaturen noch merkliche Gasmengen abgegeben werden, wenn Übergänge von I nach II stattgefunden haben).

## 2. Desorptionsversuche.

### a) Apparatur.

Eine Skizze der benutzten Apparatur ist auf Fig. 2 wieder gegeben. Die Hähne sind durch kleine Kreise markiert. Im Gefäß befand sich ein spiralig aufgerolltes dünnes Nickelblech, an welches ein Kupfer—Konstantan-Thermoelement angelötet war. In das Gefäß

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu M. BORN und J. FRANCK, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1930, M. BORN und V. WEISSKOPF, loc. cit. J. E. LENNARD-JONES, loc. cit. R. P. BEARD, Proc. Roy. Soc. London (A) 139 (1933) 466; 148 (1935) 241. BAWN und OGDEN, Trans. Faraday Soc. 30 (1934) 432; CREMER und POLANYI, Z. physik. Chem. (B) 19 (1932) 443; R. M. BARRER, Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 481.

wurden 40 g Nickeloxyd (durch Erhitzen des Nitrats dargestellt) eingebracht und im Wasserstoffstrom bei  $350^{\circ}$  reduziert und entlast<sup>1)</sup>. Der Druck über dem Nickel konnte mit einem Hitzdrahtmanometer gemessen werden. Das Gefäß selbst befand sich in einem Kupfermantel und wurde entweder in ein Temperaturbad oder in einen kleinen elektrischen Ofen gestellt. Man konnte es sowohl mit dem Manometerraum ( $R$ ) als auch mit der Vakuumpumpe verbinden. Der Ballon  $V$  diente zur Vergrößerung des Manometerraumes  $R$ .

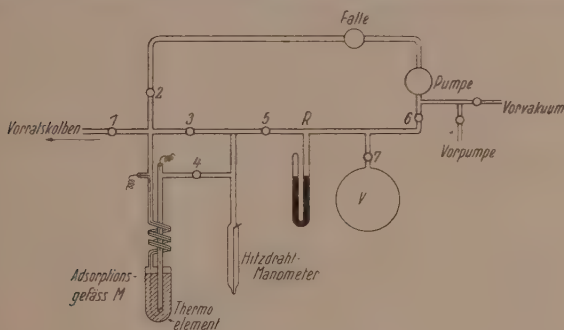


Fig. 2. Desorptionsapparat.

### b) Gang der Versuche.

Nachdem das entgaste Gefäß  $M$  in ein Temperaturbad<sup>2)</sup> gesetzt war und die Temperatur sich ausgeglichen hatte, brachten wir aus dem Manometerraum eine abgemessene Menge  $H_2$  auf das Nickel und hielten es längere Zeit (vgl. Tabelle 1) auf der gewünschten Temperatur. Dann pumpten wir den nicht oder nur schwach adsorbierten Wasserstoff ab, entfernten das Temperaturbad und heizten das Gefäß im Verlaufe mehrerer Stunden<sup>3)</sup> bis auf etwa  $600^{\circ} K$ , während dauernd abgepumpt wurde. Dabei wurden in regelmäßigen

<sup>1)</sup> Vor Beginn der Reduktion wurden am  $NiO$  einige Versuche mit  $H_2$  gemacht. Man konnte bei  $0^{\circ}$  eine sehr langsame aktivierte Reaktion beobachten.  $H_2$  ließ sich jedoch als solcher nicht mehr desorbieren. <sup>2)</sup> Es kamen Eis, feste Kohlensäure, fl. Luft und fl. Wasserstoff zur Anwendung. <sup>3)</sup> Bei den ersten Versuchen wurden dazu 4 bis 5 Stunden, bei den späteren Versuchen nur noch 1 bis 2 Stunden benötigt. Zum Nachweis kleiner Mengen ist eine kurze Ausheizzeit vorteilhaft, falls dabei im Nickel selbst keine allzu großen Temperaturdifferenzen auftreten; zu einer möglichst genauen Festlegung der Desorptions-temperaturkurven ist dagegen ein langsamer Versuch vorzuziehen, da sonst eventuell vorhandene Stufen verwischt werden.

Zeitabständen die jeweilige Temperatur mittels des Thermoelements sowie der Druck über dem Nickel mittels des Hitzdrahtmanometers gemessen. Dabei waren die Hähne 1, 3 und 5 geschlossen, 2, 4, 6 und gegebenenfalls 7 offen: d. h. das desorbierte Gas wurde in den Raum  $R$  bzw.  $R - V$  gepumpt, wodurch seine Menge gemessen werden konnte.

### c) Ergebnisse.

Die im Anschluß an die Adsorption bei  $20^\circ$ ,  $83^\circ$ ,  $195^\circ$  und  $273^\circ$  K erhaltenen Desorptionskurven sind auf Fig. 3 dargestellt. Außerdem

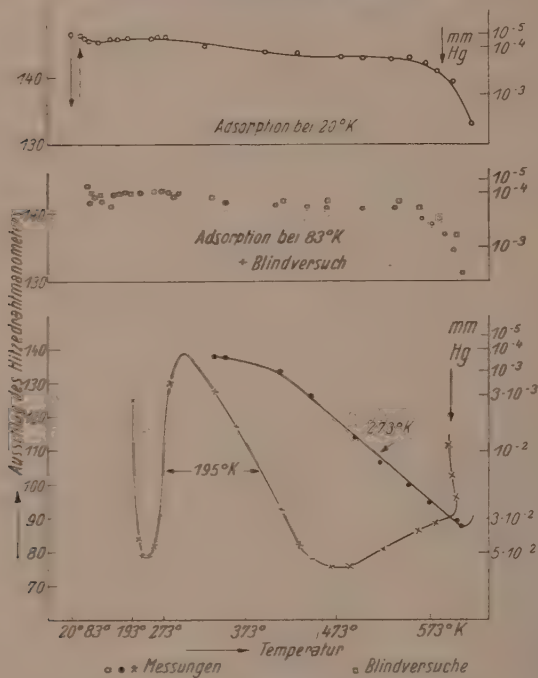


Fig. 3. Erwärmungs-(Desorptions-)kurven.

sind die Ergebnisse eines Blindversuches, bei dem kein Wasserstoff auf das Nickel gelassen wurde, mit eingetragen. Auf der Abszisse ist die Temperatur des Thermoelements aufgetragen, auf der Ordinate der Ausschlag des Hitzdrahtmanometers. Rechts von den Kurven ist das entsprechende Vakuum angegeben (kleine Drucke nach oben). In der Ergänzungstabelle finden sich Angaben über die insgesamt



adsorbierte Menge, die Adsorptionszeit und den Enddruck. Die bei  $273^{\circ}$  aufgenommene Desorptionskurve diente zum Nachweis einer kleinen, bekannten adsorbierten Menge. Der desorbierte Wasserstoff ließ sich innerhalb der Fehlergrenzen von einigen Prozent vollständig in den Manometerraum  $R$  zurückpumpen. Fig. 4 gibt für den von  $195^{\circ}$  ausgehenden Versuch die jeweils desorbierte Gasmenge in Abhängigkeit von der Temperatur wieder.

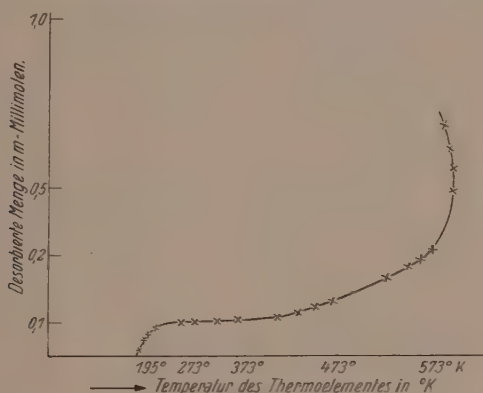


Fig. 4. Desorbierte Menge in Abhängigkeit von der Temperatur.

Ergänzungstabelle zu Fig. 3 und 4.

Adsorptions- temperatur in ° K	mMole adsorbiert	Enddruck (mm Hg)	Dauer der Adsorption	Dauer der Desorption Stunden
273	0.047	$10^{-3}$	5 Minuten	3
195	0.703	$10^{-4}$	24 Stunden	8
83	( $\approx 0.01$ )	$14 \cdot 1$	3 Minuten	3
20	2.0	$10^{-2}$	36 Stunden	3

Man entnimmt den Figuren, daß nur dann bei höherer Temperatur größere Gas Mengen desorbiert werden, wenn die Adsorption bei  $195^{\circ}$  oder  $273^{\circ}$  stattgefunden hat. Bemerkenswert ist das bei etwa  $300^{\circ}$  liegende Druckminimum (Fig. 3) bzw. der konstante Zweig (Fig. 4) der von  $195^{\circ}$  ausgehenden Kurve, die unmittelbar auf zwei Stufen der Aktivierungswärme der Desorption ( $E_0$ ) hindeuten. Die eine Stufe ist bei  $273^{\circ}$  praktisch desorbiert, während sich die andere erst bei  $473^{\circ}$  C bemerkbar zu machen beginnt. In der ersten Stufe werden etwa  $14 \cdot 10^{-3}$  des Gases festgehalten. Der bei  $20^{\circ}$  K (physi-

kalisch) adsorbierte  $H_2$  ließ sich bereits etwas oberhalb dieser Temperatur vollständig wieder abpumpen: zwar wird bei diesem Versuch auch noch bei hoher Temperatur (in der Gegend von  $600^\circ$ ) Gas abgegeben, aber das gleiche gilt auch für die von  $83^\circ$  ausgehenden Blindversuche, so daß auf eine Umwandlung von physikalischer in aktivierte Adsorption nicht geschlossen werden kann. Wahrscheinlich rührt die geringfügige Gasabgabe, die bei den Blindversuchen und dem von  $20^\circ$  ausgehenden Versuch in der Gegend von  $600^\circ$  K einsetzte, daher, daß bei der vor jedem Versuch vorgenommenen Entgasung kleine  $H$ -Mengen im  $Ni$  gelöst zurückgeblieben waren. Leider wird durch diesen Effekt die Empfindlichkeit der Methode zum Nachweis kleiner aktiv adsorbierter Mengen stark beeinträchtigt. In einer größeren Zahl von später angestellten Versuchen bemühten wir uns, die Desorptionsmessungen mit kleinen Mengen auf ihre Reproduzierbarkeit hin zu prüfen. Dabei zeigte sich, daß die Desorptionstemperatur mit steigender Ausheiztemperatur allmählich weiter ansteigt. Wir gingen dabei bis zu  $700^\circ$  K. Auch durch eine nachmalige längere Behandlung des Nickels mit Wasserstoff gelang es aber nicht, die Desorptionstemperatur wieder herabzudrücken.

### 3. Calorimetrische Versuche.

#### a) Apparatur.

Das Calorimeter ist auf Fig. 5 dargestellt. Es bestand aus einem äußeren, dünnwandigen Messingmantel, der eine Heizwicklung aus

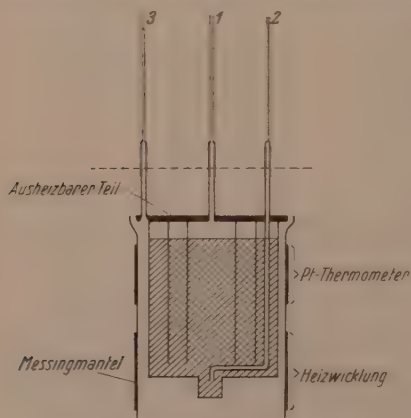


Fig. 5. Adsorptionscalorimeter.

Konstantan und eine Thermometerwicklung aus Platin trug und aus einem inneren, ausheizbaren Teil, der das Nickelpulver enthielt.

Letzterer war außen versilbert, um ihn vor Oxydation beim Ausheizen zu schützen. Zur Verbesserung des Wärmeausgleiches befanden sich in seinem Innern zwei konzentrische, durchlöcherzte Kupferzylinder. Sie waren ebenso wie die Zuführungsröhren hart an den Deckel angelötet. De

untere Teil dieser Röhren bestand aus Kupfer, der obere längere aus sehr dünnwandigen Neusilberkapillaren. Der kleine Stutzen am Boden bestand ebenfalls aus Neusilber und diente zur Einfüllung des reduzierten Nickels; er wurde durch einen hart auflötbaren Deckel erschlossen. Das Rohr 1 führte zur Apparatur, das Rohr 2 ermöglichte ein nochmaliges Reduzieren des Präparates nach der Einfüllung. Beim Ausheizen wurde der Apparat bis zur gestrichelten Linie in den Ofen eingesetzt. Nach dem Erkalten wurde der Messingmantel auf das Adsorptionsgefäß mit Woodschem Metall aufgelötet und durch das Rohr 3 mit etwas  $He$  oder  $H_2$  gefüllt.

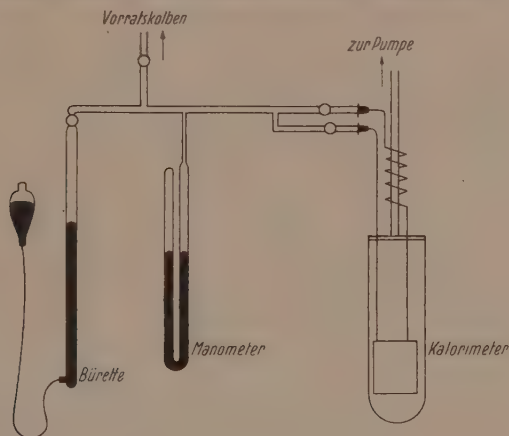


Fig. 6. Calorimetrische Gesamtapparatur (schematisch).

Die Hauptteile der übrigen Apparatur sind auf Fig. 6 schematisch dargestellt. Das Rohr 1 des Calorimeters führte über eine 50 cm lange Kupferspirale, die sich während der Versuche ebenfalls im Temperaturbad befand, und ein Hahn zu einem Quecksilbermanometer und einer Gasbürette. Diese konnten mit den Vorratskolben und der Vakuumpumpe in Verbindung gebracht werden. Die Gasbürette diente zur Ausmessung der Volumina und zur Ausführung von Versuchen bei konstantem Druck. Das Volumen des Manometerraumes betrug 70 cm<sup>3</sup>.

Die Messung der Widerstände erfolgte in einer WHEATSTONE'schen Brückenschaltung. Als Vergleichswiderstand diente ein zu einem Kurbelrheostaten  $R$  parallel geschalteter Stöpselrheostat. Die Heizung erfolgte durch einen zweiten Stromkreis, in welchem sich

eine Schaltuhr und ein vorher geeichtetes Präzisions-Milliamperemeter befanden.

Das als Adsorbens dienende Nickel wurde durch Glühen des kobaltfreien Nitrats und Reduktion des erhaltenen Oxyds bei  $300^{\circ}\text{C}$  gewonnen. Die Reduktion im Wasserstoffstrom wurde sehr sorgfältig ausgeführt. Das Oxyd befand sich dabei in einem Kupferrohr. Dieses war in einen elektrischen Ofen eingesetzt, dessen Temperatur in seiner ganzen Länge auf  $\pm 3^{\circ}$  konstant gehalten werden konnte. Der Vorgang nahm 4 Tage in Anspruch. Die gesamte Calorimeterfüllung (50 g) adsorbierte bei  $0^{\circ}$  etwa  $40\text{ cm}^3$  Wasserstoff.

### b) Ausführung der Versuche.

Vor Beginn der Messung wurde das Präparat 6 Stunden lang im Hochvakuum bei  $400^{\circ}\text{C}$  ausgeheizt. Nach dem Erkalten und Auflöten der Messingmäntel setzten wir den Apparat in das gewünschte Temperaturbad (Eis, feste Kohlensäure—Methanol oder flüssigen Sauerstoff) und gaben eine sehr kleine Menge Helium ( $0.2$  bis  $0.5\text{ mm Hg}$ ) in das innerste Gefäß, die während der ganzen Versuchsreihe dort verblieb und die einen ausreichenden Wärmeausgleich im Inneren auch dann gewährleistete, wenn der gesamte eingelassene Wasserstoff rasch und praktisch vollständig adsorbiert wurde. Nachdem das Calorimeter die Badtemperatur angenommen hatte, wurde der Manometerraum unter einem Druck von  $30$  bis  $50\text{ mm Hg}$  mit Wasserstoff gefüllt. Darauf wurde der Hahn zum Calorimeter geöffnet und die Temperatur desselben verfolgt. Nach  $15$  bis  $20$  Minuten war der Wasserstoff größtenteils adsorbiert. Die Temperaturbeobachtung wurde jedoch noch  $1$  bis  $2$  Stunden lang fortgesetzt. Diese Operation wiederholten wir so oft (vier- bis sechsmal), bis die Geschwindigkeit der Adsorption zu einer hinreichend genauen Messung der Wärmetönung nicht mehr ausreichte. Zur Ermittlung der Wärmekapazität des Calorimeters führten wir diesem vor und nach jeder Meßreihe eine bekannte Wärmemenge elektrisch zu und beobachteten den Temperaturgang in gleicher Weise.

### c) Auswertung.

Zur Vereinfachung der Auswertung wurden die gemessenen Widerstände des Platinthermometers nicht auf Temperaturen umgerechnet, sondern als willkürliches Maß für die Temperaturdifferenz gegenüber dem Bad die am Kurbelrheostaten  $R$  abgelesenen Widerstandsdifferenzen  $\Delta R$  genommen. Diese sind, wie eine einfache

Rechnung und Kontrollversuche zeigten, den Temperaturdifferenzen ( $1^\circ$  bis  $0.3^\circ$ ) mit genügender Annäherung proportional. Kurbel und Töpselrheostat wurden so eingestellt, daß ihre Widerstände sich ungefähr  $10:1$  verhielten.

Die  $\Delta R$ -Werte wurden dann in logarithmischem Maßstabe gegen die Zeit  $t$  aufgetragen (Abkühlungskurven). Es ergaben sich dabei in allen Fällen, in denen die Adsorption innerhalb der Meßzeit beendet war, Gerade. Fig. 6 zeigt eine solche Abkühlungskurve für eine Messung und eine zugehörige Eichung. Die genauen Zahlen und die Art der Auswertung der Kurven werden weiter unten eingehender mitgeteilt. Bei den bei  $0^\circ$  ausgeführten Versuchen zeigten die Abkühlungskurven der Eichungen fast ausnahmslos einen steileren Verlauf, als bei den eigentlichen Messungen. Die Unterschiede waren jedoch ziemlich unregelmäßig; sie betrugen im Mittel etwa 6%. Dieses kann nur zum kleinen Teil daher rühren, daß die Adsorption noch nicht ganz beendet war. Zum größeren Teil muß die Wärme bei einem langsamen Vorgang entstehen, der sich an die Adsorption anschließt und manometrisch nicht mehr feststellbar ist<sup>1)</sup>.

Diese Erscheinung brachte nun eine gewisse Zweideutigkeit in der Auswertung der Versuche mit sich. Man konnte entweder die Übertemperatur in der üblichen Weise durch eine Extrapolation der wirklich beobachteten Abkühlungskurve auf einen geeigneten Zeitpunkt<sup>2)</sup> und somit aus der Wärmekapazität des Calorimeters die entwickelte Wärmemenge bestimmen, oder man konnte die Auswertung nach folgender Gleichung vornehmen:

$$\frac{dQ}{dt} = C \frac{d\Delta R}{dt} = K C \Delta R,$$

oder integriert:

$$Q = C \Delta R(t) + \int_0^t K C \Delta R(t) dt.$$

1) Das genaue Gegenteil des hier geschilderten fanden MAGNUS und SATORI Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 329). Sie maßen die Adsorptionswärmen von Wasserstoff und Deuterium bei  $0^\circ$  und  $25^\circ$  C an Nickel und fanden, daß die calorimetrische meßbare schnelle Adsorption noch ein langsamer Vorgang anschließt, den sie nur durch Druckmessung mit einem MacLeod verfolgen konnten. Ein genauer Vergleich der Apparaturen lehrt aber, daß ein langsames Absinken des Druckes unterhalb einiger Zehntel mm Hg sich unseren Beobachtungen entziehen mußte, während MAGNUS und SATORI wahrscheinlich eine im Verlauf von 1 bis 2 Stunden entstehende Wärmemenge, die nur wenige Prozente ihres Gesamteffektes ausmachte, nicht mehr beobachten konnten. 2) Vgl. hierzu etwa MÜLLER-POUILLETS Lehrb. d. Physik, 11. Aufl. Bd. III. S. 83.



$Q$  — Durch die Adsorption entwickelte Wärmemenge.

$\Delta R$  — Widerstands- bzw. Temperaturdifferenz bei einer beliebigen Zeit  $t$ ,

$C$   $\equiv$  Wärmekapazität des Calorimeters in cal pro  $\Delta R$ .

$K$   $\equiv$  Abkühlungskonstante.

Durch die Messungen ist  $\Delta R$  als Funktion von  $t$  gegeben. Den Eichungen können wir  $K$  und  $C$  entnehmen. Nach der zweiten Methode ergaben sich naturgemäß etwas höhere Werte, da hier der zweite wärmeliefernde Vorgang mit erfaßt wird. Bei 195° K war ein Unterschied der Abkühlungskurven bei den Eichungen und den eigentlichen Messungen nicht mehr wahrnehmbar; hier fand daher keine nachträgliche Wärmeentwicklung mehr statt.

In der Tabelle 1 ist ein Beispiel für einen Versuch mit der dazugehörigen Auswertung, die in Verbindung mit Fig. 6 vorgenommen wurde, wiedergegeben. Am Kopf finden sich Angaben über die Volumina des Manometerraumes  $V_{\text{man}}$  und des Calorimeters  $V_{\text{kal}}$ . Spalte 1 enthält die Uhrzeit, Spalte 2 die am Kurbelrheostaten abgelesenen Widerstände, Spalte 3 den Druck, Spalte 4 die  $\Delta R$ , die in logarithmischem Maßstabe auf Fig. 7 wiedergegeben sind ( $t=0$  entspricht dort der Zeit 9<sup>32</sup> in der Tabelle).

Tabelle 1. Beispiel einer Messung.

Vorbemerkungen: Der Wasserstoff wurde in insgesamt fünf Portionen eingelassen. Dieses ist die zweite Portion:

$$V_{\text{man}} = 70.7 \text{ cm}^3, V_{\text{kal}} = 45 \text{ cm}^3, p_{H_2} = 0.35 \text{ mm Hg.}$$

Messung: Ausgangsdruck  $H_2$ :

$$p_{H_2} = 38.1 \text{ mm Hg in } 70.7 \text{ cm}^3 \text{ bei } 294^\circ \text{ K.}$$

Zeit	$R$	$p_{H_2}$ (mm)	$\Delta R$	Bemerkungen
9 <sup>30</sup>	$R_0 = 5443.3$			
9 <sup>32</sup>				Einlaß
9 <sup>33</sup>	5455.0		$R - R_0 = 11.7$	
9 <sup>35</sup>	71.0		27.7	
9 <sup>38</sup>	78.3		35.0	
9 <sup>44</sup>	79.3	0.9	36.0	
9 <sup>49</sup>	77.5		34.2	
9 <sup>55</sup>	74.8	0.6	31.5	
10 <sup>03</sup>	71.5	0.5	28.2	{ Hahn zum Calorimeter geschlossen
10 <sup>15</sup>	67.0		23.7	
10 <sup>25</sup>	63.3		20.2	
10 <sup>39</sup>	59.5		$R - R'_0 = 16.3$	
10 <sup>54</sup>	55.8		12.6	
11 <sup>03</sup>	54.1		10.9	{ $H_2$ in den Außenmantel eingelassen.
11 <sup>25</sup>	$R'_0 = 5443.2$		— 0.1	

### Auswertung:

Ohne Berücksichtigung der nachträglichen Wärmeentwicklung.

- Molzahl:  $p = 38.1$  ( $V_{\text{man.}}$ )  
 $- 0.6$  (Rest in  $V_{\text{man.}}$ )  
 $- 0.1$  (Korr.f.  $V_{\text{man.}}$ )<sup>1)</sup>  


---

 $37.4 \text{ mm Hg}$

$$n = \frac{70.7 \cdot 37.4}{294 \cdot 62400} = 0.144 \text{ mMole.}$$

- Wärmekapazität aus der Eichung:  
 $C = 0.0555 \text{ cal}/\Omega$ .

- $R$ -Extrapolation auf  $t = 9.35$   
 (Fig. 6, gestrichelte Gerade)

$$\log \Delta R_{\text{extr.}} = 1.653$$

$$\Delta R_{\text{extr.}} = 45.0$$

$$Q = 45.0 \cdot 0.0555 = 2.50 \text{ cal}$$

$$W_{\text{II}} = 17.3 \text{ kcal/Mol.}$$

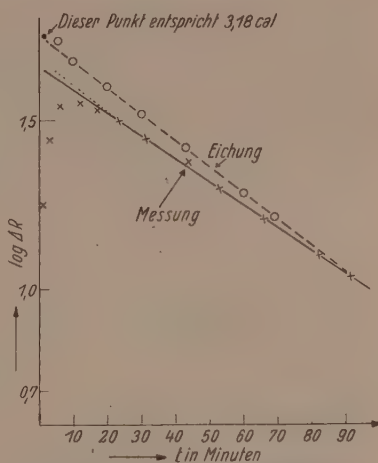


Fig. 7. Logarithmische Darstellung der Gänge einer Eichung und einer Messung (Tabelle 1).

- Mit Berücksichtigung der nachträglichen Wärmeentwicklung.

- Molzahl:  $p = 38.1$   
 $- 0.5$   


---

 $37.6$

$$n = 0.145 \text{ mMol.}$$

- Wärmemenge:  $Q = CK \int_0^{\infty} \Delta R dt.$

Für  $\Delta R(t)$  kann man setzen:  $\Delta R = \Delta R_0 e^{-K't}$ ,

folglich:  $Q = CK \cdot \Delta R_0 1/K'$ ;

$t=0$  wird der Zeitpunkt 3 Minuten nach Einlaß angesehen:

$$= C \Delta R_0 \cdot K/K'.$$

Man entnimmt der Fig. 6:

$$K/K' = 1.14 \text{ (Verhältnis der Neigungen);}$$

damit ergibt sich:  $\Delta R_0 = 43.7$  ( $\log R_0 = 1.64$ );  $Q = 2.76 \text{ cal}$

$$W_{\text{II}} = 19.0 \text{ cal/Mol.}$$

Außer der bereits diskutierten Fehlerquelle durch die Extrapolation enthält die Einzelmessung noch folgende Unsicherheiten: Die Empfindlichkeit des Widerstandsthermometers betrug  $1 : 2000^\circ$ ,

<sup>1)</sup> Korrektur für Volumenvergrößerung von  $V_{\text{man.}}$  auf  $V_{\text{man.}} + V_{\text{kal.}}$  mit Berücksichtigung von  $p_{\text{He}}$ .

entsprechend etwa 0.5% des gesamten Wärmeeffektes. Jedoch wurde die Meßgenauigkeit durch kleine Schwankungen der Badtemperatur und durch Thermospannungen auf 1 bis 2% herabgesetzt. Die eingelassene Gasmenge wurde auf 1% genau bestimmt. Die Schwankungen der Adsorptionswärme infolge kleiner Schwankungen der Ausheiztemperatur durften höchstens 1 bis 2% betragen. Daraus ergibt sich für die Einzelmessung ein wahrscheinlicher Gesamtfehler von  $\pm 5\%$  oder 1 kcal.

Die Versuche bei 20° und 55° K wurden mit einem Differentialcalorimeter, das aus zwei genau gleichen aber etwas kleineren Gefäßen der oben beschriebenen Art bestand, ausgeführt. Während nun das eine Calorimeter durch die Adsorption erwärmt wurde, führten wir dem anderen durch elektrische Heizung etwa die gleiche Wärmemenge zu. Die Analyse der Abkühlungskurven sollte dann wie erwähnt, anzeigen, ob bei der Adsorption noch ein langsamer, wärmeliefernder Vorgang stattfand, der als ein Übergang zur aktivierten Adsorption hätte gedeutet werden müssen. Ein solcher Effekt wurde indessen nicht gefunden.

Zwar waren die Differentialcalorimeter mit einem anderen Präparat beschickt, als das einfache Calorimeter, doch war es möglich, die Adsorptionskapazitäten der verwandten Präparate bei 0° zu vergleichen und mit dem Quotienten auf gleiche Belegungsdichten umzurechnen (Genauigkeit etwa 20%).

#### d) Ergebnisse.

Die nach den beiden oben besprochenen Extrapolationsmethoden bei 273° K erhaltenen Ergebnisse für  $W$  sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Sämtliche gemessenen Adsorptionswärmen sind auf Fig. 8 wiedergegeben<sup>1)</sup>. Als Ordinate ist die Wärmetönung in cal/Mol, als Abszisse die adsorbierte Menge in Millimolen aufgetragen. Man sieht sehr deutlich den Unterschied der Wärmetönungen beider Adsorptionstypen. Die physikalische Adsorption (Kurve III), die sich nur bei 20° K bemerkbar macht, liefert im Mittel 800 cal/Mol; dagegen ergeben die bei 273° erhaltenen Kurven I und II, die einer aktivierten Adsorption entsprechen, eine mittlere Adsorptionswärme

<sup>1)</sup> In diese Figur sind nur die nach der ersten (einfachen) Extrapolationsmethode erhaltenen Adsorptionswärmen eingetragen, in denen die nachträgliche Wärmeentwicklung nicht enthalten ist (in Tabelle 2 unter „Extrapoliert“ angegeben), da uns diese Messungen mit den bei tieferen Temperaturen erhaltenen besser vergleichbar zu sein scheinen.

on etwa 15000 cal/Mol. Durch einen besonderen Versuch (bei konstantem Druck ausgeführt) wurde außerdem die integrale Adsorptionswärme ermittelt; der erhaltene Wert liegt etwas höher als der Mittelwert der differentialen Adsorptionswärmen, weil in ihr die durch den langsamen Vorgang entwickelten Wärmemengen mit enthalten sind.

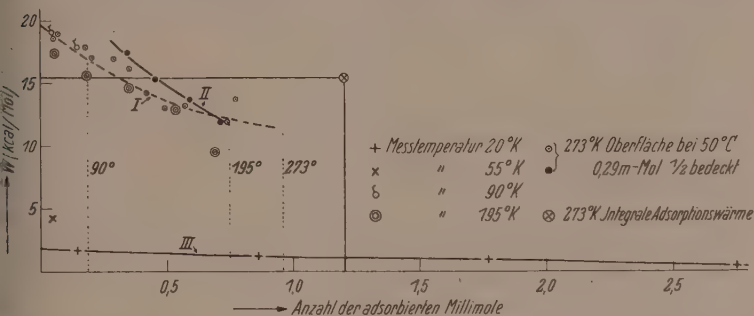


Fig. 8. Differentiale Adsorptionswärmen des  $H_2$  an Ni. (Die punktierten senkrechten Geraden geben an, wie viele Millimole insgesamt adsorbiert wurden.)

Tabelle 2. Differentiale Adsorptionswärmen bei 273° K<sup>1)</sup>.

Meßreihe 5			Meßreihe 6 Vorbelegt mit 0'291 mMol bei 323° K			Meßreihe 7		
mMol	W (cal/Mol)		mMol	W (cal/Mol)		mMol	W (cal/Mol)	
	Inte-griert	Extra-poliert		Inte-griert	Extra-poliert		Inte-griert	Extra-poliert
0 bis 0'114	20'5	18'7	0 bis 0'093	16'8	17'4	0 bis 0'131	19'7	19'0
0'114 bis 0'232	19'5	17'9	0'093 bis 0'218	15'2	15'2	0'131 bis 0'279	19'0	17'3 <sup>2)</sup>
0'232 bis 0'355	19'0	17'0	0'218 bis 0'368	13'7	13'6	0'279 bis 0'429	16'8	16'2
0'355 bis 0'493	14'5	14'2	0'368 bis 0'491	12'7	(11'8)	0'429 bis 0'563	14'3	13'0
0'493 bis 0'647	13'7	13'2	—	—	—	0'563 bis 0'965	13'7	(13'7)
0'647 bis 0'822	14'3	(11'9)	—	—	—	—	—	—

<sup>1)</sup> Eingeklammerte Werte sind unsicher.  
ausführlich besprochenen Messung.

<sup>2)</sup> Ergebnisse der in Tabelle 1

Man entnimmt der Fig. 8 weiterhin folgende Aussagen:

1. Bei den drei Versuchstemperaturen  $90^\circ$ ,  $195^\circ$  und  $273^\circ$  K werden die ersten Gasmengen mit annähernd der gleichen Wärmetönung adsorbiert<sup>1)</sup>, während sonstige calorimetrische Bestimmungen der aktivierten Adsorptionswärme häufige ein starkes Anwachsen dieser Größe mit steigender Temperatur ergeben hatten.

2. Die differentialen Adsorptionswärmen fallen, wie dies auch von zahlreichen anderen Autoren gefunden wurde, mit steigender Belegungsdichte ab: für eine sichere Aussage über die Art der Abnahme sind die Ergebnisse nicht genau genug: sie sind noch vereinbar mit der Annahme einer linearen Abnahme, doch ist bei den Versuchen bei  $273^\circ$  vielleicht eine schwache konvexe Krümmung gegen die Abszissenachse, bei der  $195^\circ$ -Kurve eine konkave Krümmung, wahrscheinlicher. Auf alle Fälle ist der Abfall bei  $195^\circ$  steiler als bei  $273^\circ$ .

3. Eine Meßreihe (durch kleine schwarze Kreise gekennzeichnet) bei der vor Beginn der Versuche das Nickel bei  $323^\circ$  K teilweise mit Wasserstoff vorbeladen wurde, ergibt merkwürdigerweise etwas höhere Adsorptionswärmen, als die vollständige bei  $273^\circ$  durchgeführten Versuche bei gleicher Belegungsdichte: freilich ist der Unterschied nicht sehr erheblich und liegt noch beinahe im Bereich des Beobachtungsfehlers. Bei dieser Meßreihe machten wir ferner die Beobachtung, daß der langsame, wärmeliefernde Vorgang bedeutend weniger ausgeprägt war, als bei den anderen Meßreihen (siehe Tabelle 2).

#### 4. Zusammenfassung und Besprechung der Versuchsergebnisse.

Indem wir die S. 165 erwähnten Punkte vorannehmen, gelangen wir zu folgenden Ergebnissen:

##### a) Physikalische Adsorption.

Die Tiefe der Potentialmulde I der Fig. 1, S. 164 ( $W_1$ ) ist, wie nach den bisherigen Erhebungen bereits zu erwarten war, relativ gering (ihr Durchschnittswert beträgt  $800 \text{ cal Mol}$ ). Die Einzel-

<sup>1)</sup> Der verhältnismäßig kleine bei  $55^\circ$  K und geringer Belegungsdichte erhaltene Wert ist wohl dadurch zu erklären, daß hier sowohl physikalische als auch ein Rest von aktivierter Adsorption wirksam waren. Ähnliches läßt sich auch aus den Versuchen von BENTON und WHITE (J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 2325) entnehmen.



erte verteilen sich über ein recht erhebliches Intervall, indem sie von etwa 1800 cal/Mol (bei geringerer Belegungsdichte) auf etwa 10 cal/Mol bei größerer Belegungsdichte absinken. Es ist sogar anzunehmen, daß Versuche bei höheren Gasdrücken oder auch tieferen Temperaturen bei höheren Belegungsdichten zu noch kleineren  $W_I$ -Werten geführt hätten; als Grenzwert dürfte die Verdampfungswärme des  $H_2$  (etwa 220 cal/Mol) anzusehen sein. Es ergibt sich somit, was von vornherein (wenigstens in diesem Umfang) nicht erwartet werden konnte, daß der Wasserstoff am Nickel an den verschiedenen Stellen der Oberfläche sehr verschieden stark physikalisch adsorbiert wird. Wahrscheinlich beruht diese Ungleichförmigkeit der Oberfläche in erster Linie auf der pulverförmigen (nahezu kolloiden) Beschaffenheit des benutzten Nickelpräparates; eine Aussage über das Verhalten kristallinischer Oberflächen wird daher erst auf Grund besonderer Versuche möglich sein, deren Ausführung indessen auf erhebliche Schwierigkeiten stoßen dürfte, da der calorimetrische Effekt bei kristallinen Präparaten wegen der Kleinheit der zur Verfügung stehenden Oberfläche sehr geringfügig ist.

Die mittlere Verweilzeit der  $H_2$ -Molekeln an der Ni-Oberfläche läßt sich aus der erhaltenen Adsorptionswärme leicht mittels der Formel

$$\tau = \tau_0 e^{W_I/RT}$$

abschätzen, wenn  $\tau_0$  die Schwingungsdauer eines an der Oberfläche adsorbierten Molekel bedeutet<sup>1)</sup>. Da  $RT$  bei etwa 300° K von der Größenordnung der Adsorptionswärme  $W_I$  wird, ergibt sich (in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Ergebnissen für den Akkommodationskoeffizienten), daß die Verweilzeit in diesem Gebiet von der Größenordnung einer einzigen Schwingungsdauer wird, daß also von einer wirklichen Adsorption überhaupt nicht mehr gesprochen werden kann.

#### b) Tunneleffekt.

Der Nachweis dieses Effektes beim Übergang von der physikalischen zur aktivierten Adsorption konnte nicht erbracht werden,

<sup>1)</sup> Zu dieser einfachen Formel gelangt man durch eine Kombination der von LARK und DOHSE im Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. III, 1, S. 30 angegebenen Gleichung (28) mit der LANGMUIRSchen Gleichung

$$\frac{Na}{O} = \frac{\tau p}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

obgleich speziell beim Wasserstoff (wegen dessen geringer Masse die Vorbedingungen für einen solchen besonders günstig waren. Auch die meisten sonstigen für eine Durchtunnelung der Energieschwelle bei  $B$  erforderlichen Voraussetzungen: geringe Höhe (vgl. weiter unten) und wahrscheinlich auch eine noch zulässige Breite dürften im wesentlichen erfüllt gewesen sein. In erster Linie dürfte das Ausbleiben des Effektes darauf beruhen, daß sich in der Potentialmulde II kein stabiles Energieniveau einer Schwingung auf der gleichen Höhe befindet wie das Minimum (bzw. das Nullpunktsniveau) der Mulde I. Daß diese Bedingung für das Zustandekommen eines Tunnelleffektes wesentlich ist, wurde unter anderen von BORN und WEISSKOPF<sup>1)</sup> nachdrücklich betont.

Auch zwischen den verschiedenen aktivierten Adsorptionszuständen scheinen keine tunnelartigen Übergänge stattgefunden zu haben, da sonst die bei  $273^\circ$  auftretende nachträgliche Wärmeentwicklung auch bei tieferen Temperaturen hätte beobachtet werden müssen. Freilich ist es zweifelhaft, ob eine wesentliche Voraussetzung für das Zustandekommen eines derartigen Überganges erfüllt war, ob nämlich ein Molekel an ein und denselben oder wenigstens sehr nahe benachbarten Stellen das eine Mal schwächer, das andere Mal stärker aktiviert adsorbiert werden kann.

Insgesamt möchten wir das Ergebnis unserer Versuche dahin gehend beurteilen, daß das Vorhandensein eines sehr geringfügigen Tunnelleffektes bei dem von uns untersuchten System zwar nicht völlig ausgeschlossen ist, daß aber doch wenig Aussicht besteht, einen solchen hier noch sicher nachzuweisen.

### c) Adsorptions- und Aktivierungswärmen bei der aktivierten Adsorption

Für die Entgasungsgeschwindigkeit einer Oberfläche benutze wir den Ansatz:

$$\frac{dm}{dt} = C(n_1 e^{-E_{D_1}/RT} + n_2 e^{-E_{D_2}/RT} + n_3 e^{-E_{D_3}/RT} \dots),$$

wenn  $C$  eine Konstante und  $n_1, n_2, n_3 \dots$  die relative Belegungsdichte derjenigen Stellen der Oberflächen bedeutet, an denen die Desaktivierungswärme die Werte  $E_{D_1}, E_{D_2}, E_{D_3} \dots$  hat. Für die entgaste Menge bei  $1^\circ$  Temperatursteigerung, erhält man daher

$$\frac{dm}{dT} = \frac{C}{dT/dT} (n_1 e^{-E_{D_1}/RT} + n_2 e^{-E_{D_2}/RT} + \dots).$$

<sup>1)</sup> M. BORN und U. WEISSKOPF, loc. cit., S. 163.

sind die verschiedenen Belegungsdichten von der gleichen Größenordnung (was hier der Einfachheit wegen vorausgesetzt werden möge) und liegen die einzelnen  $E_D$ -Werte einigermaßen auseinander, so entsteht für  $dm/dT$  eine wellenförmige Kurve, indem zunächst das Anwachsen des Faktors  $e^{-E_{D_1}/RT}$  ins Gewicht fällt, wodurch die Entgasung der Stellen  $n_1$  beginnt; während nun der erstgenannte Faktor weiter ansteigt, sinkt naturgemäß  $n_1$  ab, d. h. der Ausdruck  $n_1 e^{-E_{D_1}/RT}$  durchläuft bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum. Das Gleiche geschieht der Reihe nach bei den folgenden Ausdrücken. Es hängt die genaue Lage des jeweiligen Maximums von den Anfangswerten für  $n_1, n_2, n_3 \dots$  sowie von der Erwärmungsgeschwindigkeit  $dT/dt$  ab, doch fallen die  $e$ -Potenzen erheblich stärker ins Gewicht. In erster Näherung wird man daher sagen dürfen, daß jedesmal dann ein Maximum der Funktionen  $n e^{-E/RT}$  erreicht wird, wenn der Exponent einen bestimmten Wert erreicht hat. Aus Gründen, die weiter unten zu erörtern sein werden, setzen wir nun für die Desaktivierungswärme bei der Entgasungsstufe bei etwa  $600^\circ$  (vgl. Fig. 3) 22 kcal, dann ist allgemein zu setzen:

$$E_D = \frac{T_m \cdot 22}{600} \sim 0.037 T_m \text{ kcal,}$$

wenn  $T_m$  die Temperatur der jeweiligen maximalen Entgasungsgeschwindigkeit bedeutet. Auch wenn die  $E_D$ -Werte verhältnismäßig dicht beieinander liegen, wird man diese Beziehung zur Gewinnung angenäherter Ergebnisse noch verwenden dürfen, indem man unter  $T_m$  einfach die entsprechende Entgasungstemperatur versteht.

Die auf Fig. 3 dargestellten Entgasungsdrucke kann man bereits als ein unmittelbares Maß für die jeweilige Entgasungsgeschwindigkeit ansehen; die bis zu jeder Temperatur entgasten Gesamtmengen liefert unmittelbar Fig. 4.

Stützt man sich nun in erster Linie auf die von  $195^\circ$  ausgehende Desorptionskurve, so gelangt man zu einer Verteilung der Desaktivierungswärmen, wie sie auf Fig. 9 wiedergegeben ist, bei der man sich eine Anzahl von 100 Bezirken (als Abszisse aufgetragen) in der Reihenfolge der Desorptionswärmen geordnet denkt.

Es ergibt sich hiernach, daß einem kleinen Teil (etwa 14%) der aktiven Bezirke eine Desaktivierungswärme von 9 bis 10 kcal zukommt, während ein zweiter erheblich größerer Teil (etwa 70%)

eine Desaktivierungswärme von 18 bis 22 kcal besitzt. Im Zwischen gebiet sind offenbar nur relativ wenige Zentren vorhanden. Ferner treten wahrscheinlich noch größere Desaktivierungswärmen oberhalb  $95^\circ$  auf, doch lassen sich aus den S. 170 besprochenen Gründe über dieses Gebiet keine wirklich zuverlässigen Aussagen machen.

Es entsteht nun die Frage, welche Adsorptionswärmen zu den einzelnen  $E_D$ -Werten gehören. Durch eine sorgfältige Dis-

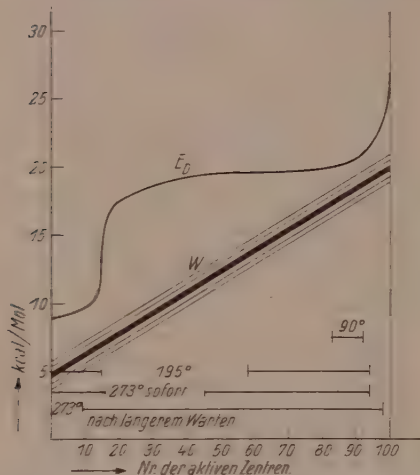


Fig. 9. Verteilung von Desaktivierungsenergie ( $E_D$ ) und Adsorptionswärme ( $W_{II}$ ) über die aktiven Stellen. (Die waagerechten Linien geben die Gebiete an, die bei den betreffenden Temperaturen belegt werden.)

Aktivierungsenergie besetzt werden, d. h. die Kurven für  $W$  und  $E_D$  müssen hier einander sehr nahekomen. Da bei  $90^\circ$  für die erste differentiale Adsorptionswärme 19 kcal gemessen wurden, muß die entsprechende Desaktivierungswärme 20 bis 21 kcal betragen. Bei  $195^\circ$  I

kussion des gesamten calorimetrisch gewonnenen Materials, welches ja nicht allein statisch zu bewerten ist sondern eine Reihe wenigsten qualitativer Hinweise auf die Größe der jeweiligen Aktivierungswärme  $E_A$  bietet, gelangten wir zu dem Ergebnis, daß sich die Adsorptionswärmen, wie auf Fig. 9 angedeutet, entlang einer nicht allzu breiten, etw. linear verlaufenden Bande von etwa 4 bis 21 kcal ansteigen<sup>1)</sup>. Wir versuchen nun darzutun, daß mit diesem Bild tatsächlich unsere sämtlichen calorimetrischen Beobachtungen verträglich sind:

Bei  $90^\circ$  K können nur die Zentren mit einer sehr kleinen

<sup>1)</sup> Im Sinne der Fig. 1 läßt sich der erhaltene Befund wie folgt deuten. Es existieren zwei Kurven II der aktivierten Adsorption von verschiedener Tiefe. Die Lage dieser Kurven gegenüber der Nulllinie ist aber bei den einzelnen Zentren innerhalb eines großen Bereiches verschieden. Auf diese Weise erhält man in der Tat eine große kontinuierliche Mannigfaltigkeit der Adsorptionswärmen, aber nur zwei einigermaßen sofort angebbare Werte für die Desaktivierungswärme.

werden zunächst wieder diese Stellen besetzt, aber bei etwas größeren  $H_2$ -Mengen werden auch die angrenzenden Bezirke bis zu etwa 60 hinunter miterfaßt, weil die Temperatur schon ausreicht, größere Energieschwellen zu überwinden. Steigert man die Belegungsdichte weiter, so können nunmehr auch die im Bereiche von 10 bis 15 liegenden Zentren besetzt werden, denen eine kleinere Aktivierungsenergie zukommt als den in der Gegend von 20 bis 50. Infolgedessen wird die im Mittel gemessene Adsorptionswärme auf den verhältnismäßigen kleinen Wert von 9.5 kcal herabgedrückt (letzter Punkt dieser Meßreihe in Fig. 8). Bei 273° wird ebenfalls zunächst der Bereich von 80 bis 90 besetzt, und ihn schließen sich die Bezirke mit steigendem  $E_A$  nach rechts und links an. Nahezu gleichzeitig wird auch ein Teil der Zentren in der Gegend von 10 mitbesetzt. Da an diesem jedoch die Verweilzeit schon relativ gering ist, bleiben sie nicht dauernd dort haften, sondern werden im Verlaufe längerer Zeit desorbiert und von noch unbesetzten Stellen höherer Adsorptionswärme eingefangen. Auf diese Weise erklärt sich zwanglos die von uns beobachtete nachträgliche Wärmeentwicklung. Sind diese Stellen dagegen besetzt, wie wir es annehmen müssen, wenn das Präparat mit  $H_2$  bei 50° C vorbehandelt wurde, so können sie von dort aus nur zu den Stellen zwischen 20 bis 40 abwandern; die nachträglichen Wärmeeffekte sind daher unerheblich. Man versteht auf diese Weise auch, warum gerade der langsame Wärmeliefernde Vorgang so stark von der Vorbehandlung abhängt und von Messung zu Messung erheblichen Schwankungen unterworfen ist.

Vielleicht ist es nicht überflüssig, ausdrücklich zu betonen, daß vorläufig noch keinerlei Anlaß besteht, das hier entworfene Bild von der Verteilung der Adsorptions-, Aktivierungs- und Desaktivierungswärmen auf andere Systeme zu übertragen. Soweit ältere Untersuchungen, die sich aber noch nicht der hier benutzten Desorptionsmethode bedienten, ein Urteil zulassen, ist es sehr wahrscheinlich, daß dort die Verhältnisse in der Regel merklich anders liegen werden, als beim speziellen System  $Ni-H_2$ .

Sollte sich das im voranstehenden geschilderte Untersuchungsverfahren bewähren, so wird es anschließend selbstverständlich von besonderem Interesse sein, die Frage zu prüfen, ob bestimmte Bezirke der Fig. 9 für die heterogene Katalyse verantwortlich sind. Wie wir feststellten, findet bei 83° K eine Hydrierung des Äthylens nicht mehr statt (4stündige Beobachtung). Indessen ist man wahr-



scheinlich nicht berechtigt, hieraus ohne weiteres zu schließen, daß die Bezirke bei 90, von denen allein der Wasserstoff noch bei 83° aktiv adsorbiert wird, katalytisch unwirksam seien, da ja der Umsatz bei dieser Temperatur durch die Kondensation des Äthylens stark beeinträchtigt wird.

Der Justus-Liebig-Gesellschaft danken wir für die Gewährung eines Stipendiums, ohne welches die Ausführung der vorliegenden Untersuchung nicht möglich gewesen wäre.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Juli 1939.

## Weitere Untersuchungen zum Kastenmodell (Zylinderring, Kompression der *B*-Elektronen).

(Dritte<sup>1</sup>) Mitteilung über Dichteverteilung und Energiespektrum  
der *B*-Elektronen.)

Von

Otto Schmidt und Heini Schmidt.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 39.)

Während für das Benzol das gegebene Kastenmodell der Vollzylinder ist, wird das Verhalten der höheren ringförmigen Vertreter der Reihe  $C_nH_n$ , Cyclooctatetraen, Cyclodecapentaen, durch das Modell eines Zylinderrings wiedergegeben, der auf Grund der gleichen Voraussetzungen wie beim Vollzylinder: Freiheit der *B*-Elektronen, konstantes Kastenpotential, unendlich hohe und teile Potentialwände“ berechnet wird. Es zeigt sich, daß das Modell zum gleichen Resultat führt wie das HÜCKELSche: es liefert für das Cyclooctatetraen kein abgeschlossenes System, wohl aber für das Cyclodecapentaen; in Übereinstimmung mit HÜCKEL ergibt sich, daß das ebene System  $C_{10}H_{10}$  aromatischen Charakter hat.

Im Anschluß hieran wird nochmals die Grundlage des Kastenmodells, die These der „Freiheit der *B*-Elektronen“ besprochen und gezeigt, daß sie wegen der hohen Kompression bzw. Dichte der *B*-Elektronen in Aromaten berechtigt ist.

### I. Der Zylinderring.

Bereits in der ersten Mitteilung<sup>1</sup>) wurde ausgeführt, daß für das Benzol der Zylinder das gegebene Kastenmodell ist, daß aber für die höheren ringförmigen Vertreter der Reihe  $C_nH_n$  der Zylinderring zu wählen ist<sup>2</sup>), da in diesen Fällen der Radius des Kohlenstoffringes größer ist als der Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms (1,6 Å). Die *B*-Elektronen im Innern des Kohlenstoffringes bilden also bei den höheren Gliedern keine Scheibe mehr, sondern einen Ring, dessen Öffnung mit wachsender Gliedzahl immer größer wird.

Zur Berechnung des Zylinderringes machen wir wieder die einfachsten Annahmen: flacher, gerader Zylinderring mit Wänden unendlich hohen und steilen Potentials; im Innern konstantes Potential, das wir gleich 0 setzen. Die *B*-Elektronen betrachten wir als „frei“, d. h. wir vernachlässigen jede Wechselwirkung zwischen ihnen, den anderen Elektronen und den Kernen.

<sup>1</sup>) Erste Mitteilung: Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 59 bis 82. Zweite Mitteilung: Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 83 bis 110. <sup>2</sup>) loc. cit., S. 65.

Wir können nunmehr die einfache SCHRÖDINGER-Gleichung anwenden:

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0, \quad (1)$$

in der wir setzen:

$$E - V = W, \quad V = \text{const} = 0.$$

(1) lautet in Zylinderkoordinaten:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial\psi}{\partial \varrho} + \frac{1}{\varrho^2} \frac{\partial^2\psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} W \cdot \psi = 0. \quad (2)$$

Durch die Substitution des bekannten Lösungsansatzes  $\psi = H \cdot \varphi \cdot l$  zerfällt die partielle Differentialgleichung in folgende drei gewöhnliche Differentialgleichungen zweiter Ordnung:

Differentialgleichungen	Lösungen
I. $\frac{d^2 H}{dz^2} + \underbrace{\left(\frac{8\pi^2m}{h^2} W_z\right)}_{p'^2} H = 0$ $p' = \frac{\pi q}{c}$	$H = A_1 \sin p'z + B_1 \cos p'z$
II. $\frac{d^2 \varphi}{d\varphi^2} + l^2 \varphi = 0$	$\varphi = A_2 \sin l\varphi + B_2 \cos l\varphi$
III. $\frac{d^2 R}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{dR}{d\varrho} + \underbrace{\left(\frac{8\pi^2m}{h^2} W_\varrho - \frac{l^2}{\varrho^2}\right)}_{=i^2} R = 0$ $W = W_\varrho + W_z$	$R = A_3 J_l(l\varrho) + B_3 N_l(l\varrho)$

Jede der Differentialgleichungen hat, da sie linear homogen und von zweiter Ordnung ist, zwei linear unabhängige Lösungsfunktionen, die je mit einem beliebigen Faktor multipliziert werden dürfen. Diese Amplitudenfaktoren bestimmen sich aus den Randnormierungsbedingungen. Für die Lösung I und II liegen die gleichen Verhältnisse vor wie beim Vollzylinder; die entsprechenden Rechnungen sind in der ersten Mitteilung gegeben worden.  $B_1$  wird also gleich 0 für  $z=0$  (untere Kastenwand), so daß für  $H$  nur die sin-Lösung besteht, während für  $\varphi$  sowohl die sin- wie die cos-Lösung möglich ist.

Die Lösungen von III sind aber anders zu behandeln. Beim Vollzylinder mußte  $B_3$  gleich Null werden, damit die Lösung  $N_l(x)$  verschwindet, die für  $x=0$  eine Unendlichkeitsstelle hat; hierbei ist  $x=t\varrho$ . Beim Zylinderring besteht diese Forderung nicht, da ja

Der Punkt  $x=0$  außerhalb des betrachteten Gebietes liegt. Die Funktionen  $J_l$  und  $N_l$  sind die BESSEL- und NEUMANN-Funktionen vom Zeiger  $l$ ; es handelt sich darum, geeignete Linearkombinationen von  $J_l$  und  $N_l$  zu finden, welche den Randbedingungen bei  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  genügen. Es bildet jetzt eine geeignet gewählte Summe  $A_3 J_l + B_3 N_l$  eine Eigenlösung, und vom Verhältnis der Amplitudenfaktoren  $A_3/B_3$  hängt es ab, wo diese Lösung Nullstellen hat. Da die Eigenlösung an den Ringgrenzen verschwinden soll, ist also das Verhältnis  $A_3/B_3$  so zu wählen, daß die Nullstellen im Verhältnis der Radien aufeinanderfolgen. Aus den Randbedingungen folgt:

$$1. A_3 J_l(t \cdot \varrho_1) + B_3 N_l(t \cdot \varrho_1) = 0 \quad (3)$$

$$2. A_3 J_l(t \cdot \varrho_2) + B_3 N_l(t \cdot \varrho_2) = 0. \quad (4)$$

Aus diesen Gleichungen können wir das Verhältnis  $A_3/B_3$  und die Werte für  $t$  berechnen, die die Eigenwerte der Differentialgleichung geben.

Die Absolutwerte von  $A_3$  und  $B_3$  folgen aus der Normierungsbedingung:

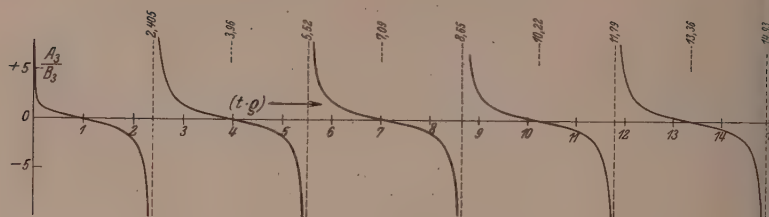
$$2 \pi \int_{\varrho_1}^{\varrho_2} (A_3 J_l(t \varrho) + B_3 N_l(t \varrho))^2 \varrho d\varrho = 1. \quad (5)$$

Aus den Gleichungen (3) und (4) folgt:

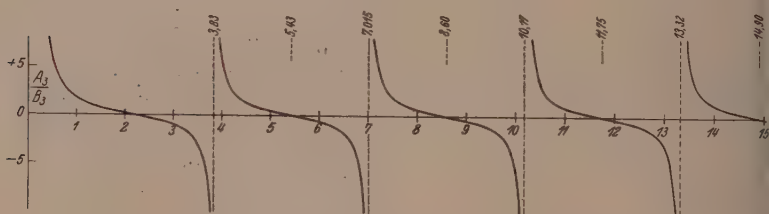
$$\frac{A_3}{B_3} = -\frac{N_l(t \cdot \varrho_1)}{J_l(t \cdot \varrho_1)} = -\frac{N_l(t \cdot \varrho_2)}{J_l(t \cdot \varrho_2)}.$$

Aus dieser transzendenten Gleichung lassen sich die verlangten Größen auf graphischem Wege gewinnen. Zu diesem Zweck wird das Verhältnis  $A_3/B_3$  in Abhängigkeit von  $t \cdot \varrho$  dargestellt (Kurvenblätter I, II, III, IV). Zu jedem Wert von  $A_3/B_3$  gehören dann mehrere Werte  $t \cdot \varrho = n_{l,p}$ , die Nullstellen der Gleichung (III) sind. Wir wählen  $A_3/B_3$  so, daß sich die Werte zweier Nullstellen verhalten wie die Radien  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$ . Zu diesem Zweck entnehmen wir den Kurvenblätter I, II, III, IV für geeignete Werte  $A_3/B_3$  die aufeinanderfolgenden Nullstellen und bestimmen deren Verhältnis, das gleich dem Verhältnis der Radien  $\varrho_1/\varrho_2$  sein muß. Auf Kurvenblatt V ist die Abhängigkeit der Lage der oberen Nullstelle  $n_{l,p} = n = t \cdot \varrho_2$  von den Radienverhältnissen  $\varrho_1/\varrho_2$  dargestellt, so daß für jedes vorgegebene Radienverhältnis  $\varrho_1/\varrho_2$  die zugehörigen Werte von  $n_{l,p}$  abgelesen werden können. Hierbei werden die oberen Nullstellen durch den Index 2 bezeichnet. Somit ist:

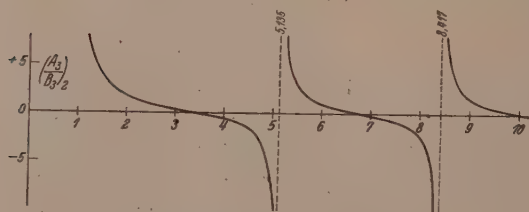
$$t_{l,p} = \frac{(n_{l,p})_2}{\varrho_2} = \sqrt{\frac{8 \pi^2 m}{h^2}} W_{\varrho}. \quad (6)$$



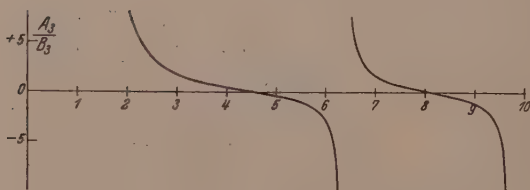
Kurvenblatt I.  $\left| \frac{-N_0}{J_0} = \left( \frac{A_3}{B_3} \right)_0 \right|$  JANKE-EMDE, S. 260 ff., 228 ff.



Kurvenblatt II.  $\left| \frac{-N_1}{J_1} = \left( \frac{A_3}{B_3} \right)_1 \right|$  JANKE-EMDE, S. 261 ff., 229 ff.

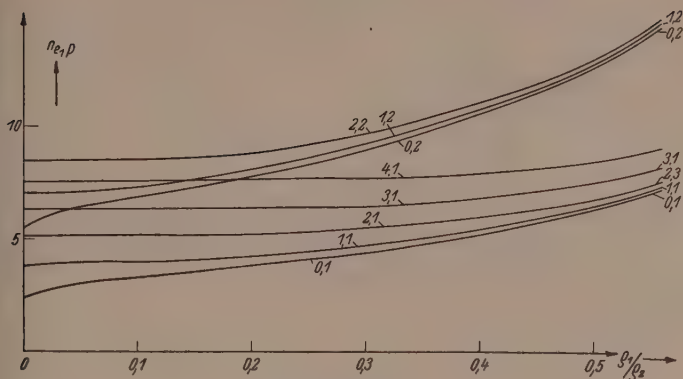


Kurvenblatt III.  $\left| \frac{-N_2}{J_2} = \left( \frac{A_3}{B_3} \right)_2 \right|$



Kurvenblatt IV.  $\left| \frac{-N_3}{J_3} = \left( \frac{A_3}{B_3} \right)_3 \right|$





Kurvenblatt V.

Der zweite Index  $p$  in  $n_{l,p}$  zählt die Zahl der Knoten zwischen  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$ , wobei sich für  $p=1$  kein Knoten,  $p=2$  ein Knoten usw. ergibt.

Die Nullstellen sind absichtlich auf den äußeren Radius  $\varrho_2$  bezogen, da er bei dem behandelten Problem besser definiert ist. Genau wie beim Vollzylinder erhält man daher die Energieformel:

$$W = \frac{\hbar^2}{8m} \left[ \left( \frac{n_{l,p}}{\pi \varrho_2} \right)^2 + \left( \frac{q}{c} \right)^2 \right], \quad (7)$$

$c$  = Höhe des Zylinders =  $3.17 \text{ \AA}$ .

Wir bestimmen nun zunächst das Verhältnis  $\varrho_1/\varrho_2$  und gehen dazu von den für das Benzol erhaltenen Werten aus; hier ergab sich, daß der Zylinderradius um  $0.93 \text{ \AA}$  größer als der Radius des Kohlenstoffringes ist. Diesen Wert, der im wesentlichen durch den Abstand  $C-H$  im Benzol gegeben ist, behalten wir bei; als Wert für den Wirkungsradius des Kohlenstoffatoms setzen wir  $1.6 \text{ \AA}$  in Übereinstimmung mit den Angaben von MAGAT<sup>1)</sup> und dem rechnerisch ermittelten Werte für die halbe Zylinderhöhe im Benzolkasten. Sei  $r$  der Radius des Kohlenstoffringes, so ist  $\varrho_2 = r + 0.92$ ,  $\varrho_1 = r - 1.6 \text{ \AA}$ . In der folgenden Tabelle 1 sind die Werte für die verschiedenen Ringe  $C_nH_n$  angegeben.

<sup>1)</sup> M. MAGAT, Z. physik. Chem. (B) 16 (1932) 4.

Tabelle 1.

$n =$	4	6	8	10	12
$r =$	1·01	1·42	1·86	2·25	2·72
$\varrho_2 =$	1·94	2·35	2·79	3·28	3·65
$\varrho_1 =$			0·23	0·62	1·09
$\varrho_1/\varrho_2 =$			0·0825	0·195	0·299

Aus Kurvenblatt V entnehmen wir die Werte der Nullstellen der BESSEL-Funktionen für die in Tabelle 1 angegebenen Radienverhältnisse für die verschiedenen Ringsysteme; sie sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

	$n_{01}$	$n_{11}$	$n_{21}$	$n_{31}$
Achtering	3·22	4·00	5·15	6·38
Zehnering	3·78	4·21	5·21	6·40
Zwölferring	4·38	4·62	5·50	6·46

Mit Hilfe der Gleichung (7) erhalten wir somit die in Tabelle 3 angegebenen Energiewerte für die einzelnen Niveaus 011, 111, 211, 012, 311; hier sind die dritten Ziffern die Werte der Quantenzahl  $q$ ; der Wert von  $c$  ist der gleiche, wie beim Vollzylinder des Benzols:  $c = \text{doppelter Wirkungskradius des Kohlenstoffatoms} = 3·17 \text{ \AA}$  nach der Modellrechnung. In der letzten Kolonne der Tabelle 3 ist das Ionisationspotential  $I_{\text{ber.}}$  angegeben, wie es sich auf Grund des Virialsatzes aus den Energiewerten ergibt<sup>1)</sup>.

Tabelle 3.

$W_{l,p,q} =$	$W_{011}$	$W_{111}$	$W_{211}$	$W_{012}$	$W_{311}$	$I_{\text{ber.}}$
Achtering	8·83	11·5	16·6	19·9	23·5	7·6
Zehnering	8·95	10·35	13·85	20·1	19·0	9·1
Zwölferring	9·16	9·74	12·30	20·26	15·6	7·3

Man sieht zunächst, daß das Ionisationspotential in der zu erwartenden Höhe von 7 bis 9 eV liegt; für Benzol ist sein Wert 9·6 eV<sup>2)</sup>; man wird erwarten, daß dieser Wert für die höheren Ringsysteme kleiner ist. Die Niveaus, deren erste Ziffer eine 0 ist, sind durch zwei, die anderen durch vier Elektronen zu besetzen; daher können

<sup>1)</sup> Vgl. erste Mitteilung S. 76.

<sup>2)</sup> E. HÜCKEL, Z. Physik **70** (1931) 255.

in den drei ersten Niveaus des Achterringes 011, 111, 211, 10 Elektronen untergebracht werden, während nur 8 vorhanden sind. Das Cyclooctatetraen stellt somit kein abgeschlossenes System dar; dies entspricht dem Resultat der HÜCKELschen Berechnung<sup>1)</sup>. Dagegen liefert der Zehnerring, ebenfalls wie bei HÜCKEL, ein abgeschlossenes System, da auf die 10 in den drei untersten Niveaus vorhandenen Stellen 10 Elektronen entfallen. Bei dem Zehner- und Zwölferring folgt im Gegensatz zum Achterring das Niveau 311 auf das Niveau 211. Die Anregungsenergie im Cyclooctatetraen beträgt nach Tabelle 3 3·3 eV, was einer Absorption im Blau entspricht; das Cyclooctatetraen wäre somit gefärbt, was ja auch tatsächlich der Fall ist; es ist bekanntlich gelb.

Die Abgeschlossenheit des Zehnerrings kommt auch in seinem verhältnismäßig hohen Ionisationspotential ( $I=9\cdot1$  eV) und seiner hohen Anregungsenergie ( $E=5\cdot15$  eV) zum Ausdruck. Der Zehnerring hat daher aromatischen Charakter wie bei HÜCKEL. Diese Überlegungen gelten, wie die HÜCKELschen nur für ebene Ring-systeme; es ist indes nicht nötig, daß ein Zehnerring in Wirklichkeit stabil ist; es ist durchaus möglich, daß er nicht eben, sowie daß er leicht verschiebbar ist; in diesem Falle wäre Brückenbildung zu erwarten, die z. B. zum Dihydronaphthalin führen könnte.

Für den Zwölferring ergibt sich kein abgeschlossenes System; die Anregungsenergie ist hier wieder klein, so daß ein gefärbter, reaktionsfähiger Kohlenwasserstoff vorliegen würde.

Es ist jedenfalls sehr bemerkenswert, daß diese Betrachtungsweise, die auf völlig anderer Grundlage wie die HÜCKELsche aufgebaut ist, doch bei den Achter- und Zehnerringen zu den gleichen Ergebnissen hinsichtlich der Abgeschlossenheit und Beständigkeit führt.

## II. „Freiheit“ und Kompression der *B*-Elektronen.

Der Methode der Kastenmodelle, die zur Ermittlung der Dichteverteilung und des Energiespektrums der *B*-Elektronen in Aromaten in den beiden ersten Mitteilungen dieser Reihe benutzt wurde, liegt die These der „Freiheit“ der *B*-Elektronen zugrunde, die es gestattet, diese, wie in der Metalltheorie von SOMMERFELD die Leitungselektronen, als FERMI-Gas zu behandeln. Die SOMMERFELDSche Methode hat den Vorzug der Anschaulichkeit und der relativ einfachen

<sup>1)</sup> E. HÜCKEL, Z. Physik **70** (1931) 255.

Rechnung; sie gibt eine große Anzahl wichtiger physikalischer Eigenschaften der Metalle richtig wieder, so den Mangel des Beitrages des Elektronengases zur spezifischen Wärme, den RICHARDSON-Effekt, das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz, den THOMSON- und PELTIER-Effekt sowie den HALL-Effekt.

Bei der Übertragung dieser Vorstellungen auf aromatische bzw. ungesättigte Verbindungen war die Frage zu prüfen, ob es berechtigt ist, das SOMMERFELDSche Verfahren auf Moleküle mit einer verhältnismäßig kleinen Zahl von  $B$ -Elektronen und einem entsprechend großen Einfluß der Randbedingungen anzuwenden. Diesem Einwand ist bisher in zweierlei Weise begegnet worden: Zunächst wurde darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, daß zwischen dem Metall Graphit, auf das die SOMMERFELDSche Theorie ohne weiteres anwendbar erscheint, und dem Anfangsglied der Reihe, dem Benzol, kontinuierliche Übergänge sich finden, so daß man für die Zwischenglieder der Reihe ähnliche Bedingungen annehmen darf. Zweitens wurde gezeigt, daß das Kastenmodell mit den gewählten Randbedingungen die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Benzols, seiner Substitutionsprodukte, der kondensierten Aromaten und der Krebskohlenwasserstoffe richtig wiedergibt, und die vorliegende Abhandlung hat ja im Kapitel I gezeigt, daß auch auf dem Gebiete der höheren Ringsysteme  $C_nH_n$  die mit Hilfe des Kastenmodells erzielten Ergebnisse mit der von HÜCKEL nach der Störungsrechnung erhaltenen übereinstimmen. Dieser Gesichtspunkt erscheint als ein ausreichender Beweis für die Richtigkeit des angewandten Modells.

SOMMERFELD selbst hat auf die Bedenken aufmerksam gemacht<sup>2)</sup>, die die Hypothese der „Freiheit“ der Leitungselektronen, also die Vernachlässigung jeder Wechselwirkung der Leitungs-, Rumpfelektronen und Kernladungen, trotz der sehr starken COULOMBSchen Felder hervorruft, und dieses Modell als „scheinbar sehr unphysikalisch“ bezeichnet. Er konnte aber darauf hinweisen<sup>2)</sup>, daß die Freiheit der Leitungselektronen sich wellenmechanisch auch aus dem periodischen Potentialfeld des Metallgitters ergibt, das den Berechnungen von BLOCH<sup>3)</sup>, PEIERLS<sup>4)</sup>, BETHE<sup>5)</sup> u. a. zugrunde liegt. In letzter Zeit hat sich aus den Arbeiten der holländischen Forscher

<sup>1)</sup> Zweite Mitteilung, S. 84ff.    <sup>2)</sup> A. SOMMERFELD in Handbuch der Physik, XXIV/2, 1933. S. 334.    <sup>3)</sup> F. BLOCH, Handbuch der Radiologie, VI, 1, 1933.

<sup>4)</sup> R. PEIERLS, Ann. Physik 4 (1930) 121.    <sup>5)</sup> H. BETHE, Handbuch der Physik, XXIV/2, 1933. S. 368 bis 622.

MICHEL, DE BOER und BJL<sup>1)</sup>, insbesondere aber der von SOMMERFELD und WELKER<sup>2)</sup>, erneut die Wichtigkeit eines schon früher betonten Gesichtspunktes ergeben, des der hohen Kompression bzw. Dichte der Leitungselektronen.

Der hohe Wert der Kompression bzw. Dichte  $n$ , das ist die Zahl der  $B$ -Elektronen in der Volumeneinheit, bedeutet nach der FERMI-Statistik hohe mittlere Nullpunktsenergie pro Elektron, denn es besteht die Beziehung<sup>3)</sup>:

$$\epsilon_0 = 3 \cdot 40 \cdot 3 \pi^{1/2} \cdot n^{2/3} \cdot h^2 m.$$

Die maximale Nullpunktsenergie ist:

$$\epsilon^* = 5/3 \epsilon_0.$$

Sei  $q$  die Dichte des Metalls,  $A$  das Atomgewicht,  $z$  die Zahl der  $B$ -Elektronen pro Atom, die in den in der folgenden Zusammenstellung angeführten Fällen gleich 1 ist, so ist<sup>4)</sup>:

$$\epsilon_0 = 15.6 \left( \frac{z \cdot q}{A} \right)^{2/3} \text{ eV.}$$

Die folgende Tabelle gibt die entsprechenden Werte für Graphit und einige andere Metalle sowie die Ionisationspotentiale  $I$  der freien Atome.

Tabelle 4.

	$q$	$A$	$n \cdot 10^{-22}$	$\epsilon_0$	$\epsilon^*$	$I$
Graphit	2.255	12	11.4	5.1	8.5	11.27
Kupfer	8.9	63.6	8.47	4.2	7.0	7.68
Silber	10.6	107.9	5.95	3.3	5.6	7.54
Platin	21.5	195.2	6.67	3.6	6.0	8.9

Die hohe Kompression der  $B$ -Elektronen ist ein wesentliches Kennzeichen der Aromaten. Unter Zugrundelegung der Werte für den Durchmesser, berechnet aus der inneren Reibung, für Äthylen mit 3.6, Benzol mit 4.1 Å<sup>5)</sup>, erhält man als mittlere Dichte der  $B$ -Elektronen im Äthylen  $8.2 \cdot 10^{22}$ , im Benzol  $16.7 \cdot 10^{22}$ , also etwa das Doppelte.

<sup>1)</sup> A. MICHEL, J. DE BOER und A. BJL, *Physica* 4 1937 991. <sup>2)</sup> A. SOMMERFELD und H. WELKER, *Ann. Physik* 5 32 1938 855. <sup>3)</sup> A. HAAS, *Materiewellen und Quantenmechanik* 1934, Kap. XXII. <sup>4)</sup> A. HAAS, loc. cit., S. 217, Gl. 232. <sup>5)</sup> W. A. ROWE und K. SCHEEL, *Konstanten der Atomphysik*, S. 20.



## Beiträge zum Mechanismus der Anregungsvorgänge in der krebskranken und gesunden Zelle.

### (Vierte<sup>1)</sup> Mitteilung über Dichteverteilung und Energiespektrum der *B*-Elektronen.)

Von

Otto Schmidt.

(Eingegangen am 4. 7. 39.)

Es wird gezeigt, daß der Energieverbrauch bei der Mutation dem eine Anregung entspricht und von der Größenordnung einiger eV ist. Es wird angenommen, daß hiernit die Anregung der locker gebundenen *B*-Elektronen der C=O-Doppelbindung einer Amidosäuregruppe eines Eiweißmoleküls bestritten wird. Es wird gezeigt, daß mit dieser Überlegung die Racemisierungsergebnisse von KÖGL in guter Übereinstimmung stehen. Dabei wird angenommen, daß die Wirkung des angeregten Zustandes einer Doppelbindung auf seiner Elektronenaffinität beruht.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit<sup>2)</sup> wurde gezeigt, daß die Krebskohlenwasserstoffe, die sämtlich kondensierte Aromaten sind, sich durch besonders hohe Dichte von *B*-Elektronen an bestimmten Stellen des Moleküls, den aktiven Stellen, auszeichnen. Krebskohlenwasserstoffe enthalten stets Zweiergruppen<sup>3)</sup>, die in der Aromaten eine hohe mittlere Dichte der *B*-Elektronen pro Å<sup>2</sup> besitzen: diese Dichte ist besonders hoch, wenn an ihr Substituenten sich befinden oder benachbarte Benzolkkerne durch Naphthalinkerne ersetzt sind. Hohe Dichte bedeutet nach der FERMI-Statistik hohe Nullpunktsenergie: sie bedeutet weiter bei den Aromaten<sup>4)</sup> niedrige Anregungs- und damit niedrige Aktivierungsenergie. Ein angeregter Zustand hat wie ein Radikal ungepaarte Valenzelektronen und besitzt daher Elektronenaffinität<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Erste Mitteilung: Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 59 bis 82. Zweite Mitteilung: Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 83 bis 110. Dritte Mitteilung: Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 185.

<sup>2)</sup> Siehe Fußnote 1, zweite Mitteilung: *B*-Elektronen sind die nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden Valenzelektronen.

<sup>3)</sup> Zweite Mitteilung, S. 102 bis 105. <sup>4)</sup> Zweite Mitteilung, S. 95. <sup>5)</sup> Die Elektronenaffinität von Radikalen hat KEEVIL in zahlreichen Arbeiten nachgewiesen; vgl. z. B.: J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 2104. Ihre katalytischen Eigenschaften bei Kettenpolymerisationen zeigten SCHULZ und WITTIG, Naturwiss. **2** (1939) 387.

Die Krebsskohlwasserstoffe spielen also bei dem von ihnen erzeugten Krankheitsprozeß die Rolle von Katalysatoren, deren Wirksamkeit darauf beruht, daß die Elektronenaffinität ihres angeregten Zustandes durch eine relativ niedrige Energiezufuhr erreicht werden kann. Elektronenaffinität ist die charakteristische Eigenschaft vieler Katalysatoren, insbesondere der Hydrierungskatalysatoren<sup>1)</sup>. Ihre Wirksamkeit beruht darauf, daß sie im reagierenden Molekül durch ihre Elektronenaffinität den Quantensprung erleichtern.

Die Krebsskohlwasserstoffe sind nur eines der vielen Mittel, um Krebs zu erzeugen; von den chemischen sind es freilich die wirksamsten; aber auch die anderen chemisch wirksamen Substanzen, wie Arsen, Chlorzink, Alkalien, enthalten elektronenaffine Gruppen, nämlich die Halogene, die Hydroxylgruppe, das Sauerstoffatom und Arsen trioxyd; möglicherweise besitzt das Arsen selbst eine erhebliche Elektronenaffinität. Endlich sind die wichtigsten physikalischen Mittel: Radium-, Röntgen-, Neutronen-, ultraviolette Strahlen, in manchen Fällen Tageslicht, dadurch ausgezeichnet, daß sie Quantensprünge von Elektronen bewirken. Die Frage, die K. H. BAUER ungefähr folgendermaßen formuliert hat<sup>2)</sup>: „Wie sind alle diese kognaten Faktoren bei der Geschwulstbildung auf einen Generalisierer zu bringen?“, läßt sich also dahin beantworten, daß sie alle einen angeregten und daher aktiven Zustand in der Krebszelle erzeugen. Daß dies ein angeregter Zustand eines Eiweißmoleküls ist, erscheint wahrscheinlich und wird im folgenden angenommen.

Man wird erwarten, daß diejenige Reaktion (Mutation) in der Zelle die wahrscheinlichste ist, die die niedrigste Anregungsenergie benötigt; diese kommt offenbar den am lockersten gebundenen Valenzelektronen, den *B*-Elektronen zu; ihre Anregungsenergie beträgt einige eV und dies ist auch der Minimalbedarf an Energie bei der Mutation, wie wir sehen werden. Auch die Racemisierung der Amidogruppen der Eiweißkette, wie sie KÖGL vor kurzem beim Krebsprozeß nachgewiesen hat<sup>3)</sup>, läßt sich auf den Quantensprung eines *B*-Elektrons als Ursache der Mutation zurückführen (Abschnitt II). Ehe wir auf diese beiden Punkte eingehen, sei es gestattet, einige grundsätzliche Ergebnisse der physiologischen Untersuchungen voranzuschieken.

<sup>1)</sup> O. SCHMIDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **68** (1935) 1101.

<sup>2)</sup> K. H. BAUER,

Mutationstheorie der Geschwulstentstehung, 1928, S. 54.

<sup>3)</sup> F. KÖGL und

ERNLEBEN, Hoppe-Seylers Z. physiol. Ch. **258** (1939) H. 2 und 3.

## I. Grundlagen.

## A. Mutationstheorie, Theorie von WARBURG.

Nach der Mutationstheorie der Geschwulstbildung<sup>1)</sup> beruht der Krebsprozeß auf einer Änderung der Zellerbmasse, die sich aus MENDELSCHEN Genen als Erbinheiten zusammensetzt. Diese Gene sind zu Tausenden im Zellkern lokalisiert, in dem die Kernschleife (Chromosomen) die Behältnisse der Gene bzw. ihrer Komponente bilden<sup>2)</sup>. Ihr wichtigsten Bestandteile sind die verschiedenen Aminosäuren der Eiweißkörper, die zusammen mit einer ganz eigenartig gebauten prosthetischen Gruppe die Nucleoproteide bilden. Auch die Enzyme der Zelle, die einen wesentlichen Bestandteil der Gene bilden, haben sich als Eiweißverbindungen erwiesen<sup>3)</sup>. Die maligne Tumorzelle unterscheidet sich jedoch enzymologisch in qualitativer Weise nicht von der normalen Zelle<sup>4)</sup>. Bei der Änderung eines Gens durch Mutation, erleidet dieses eine Umkonstruktion seines molekularen Aufbaus; diese bleibt konstant, solange die Zelle sich weiter teilt. Eine Zellmutation und unter diesen eine Geschwulstmutation entsteht besonders leicht bei überstürzten Zellteilungen in proliferierenden Geweben<sup>5)</sup>. In der normalen Zelle sind Mutationen sehr selten: chemische und physikalische Eingriffe erhöhen den Grad der Wahrscheinlichkeit des Eintretens des Ereignisses, das in der Änderung des molekularen Aufbaus der Gene besteht. Hat einmal die Umwandlung in die Krebszelle stattgefunden, dann ist es diese selbst, die durch erhöhte Teilung eine rasche Vermehrung der Krebszellen und damit eine Ausbreitung des Krankheitsprozesses herbeiführt. Hierbei entwickeln sich bei Transplantationen die Geschwulstzellen dort besonders stark, wo der Gewebesaf des Wirtes Nährstoffe für die überimpften Geschwulstzellen bietet (fibrinreiches Exsudat)<sup>6)</sup>.

Wesentlich anders ist die Deutung der Tumorbildung nach WARBURG. Hiernach kann man sich die Entstehung der Tumoren in folgender Weise vorstellen<sup>7)</sup>: „In allen Geweben finden sich differenzierte, wachsende Zellen, die noch eine embryonale Fähigkeit der Glykolyse besitzen, während der Hauptmenge der Zellen gar kein

<sup>1)</sup> K. H. BAUER in: Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Krebskrankheiten 1937. S. 33. <sup>2)</sup> H. V. EULER und H. NILSSON, Naturwiss. 1929, 289. <sup>3)</sup> Ergebnisse d. Enzymforsch. 7 (1938) 210. <sup>4)</sup> Ergebn. d. Enzymforsch. 6 (1937) 163, 18.

<sup>5)</sup> K. H. BAUER, Mutationstheorie der Geschwulstentstehung, 1928. S. 5.

<sup>6)</sup> R. RÖSSLE, Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. 1936. <sup>7)</sup> Ergebnisse d. Enzymforsch. 2 (1933) 202.

glykolytische Wirksamkeit zuzuschreiben ist. Bei dieser Glykolyse wird der Blutzucker in Milchsäure verwandelt. Leidet ein derartiges Gemisch von Zellen unter Sauerstoffmangel, dann müssen diejenigen Zellen, welche der Fähigkeit der Glykolyse entbehren, zugrunde gehen; dagegen können die glykolytisch wirksamen Zellen weiterleben. In dieser Weise kann ein Gewebe von der glykolytischen Wirksamkeit des embryonalen entstehen, das aber, weil es unter Sauerstoffmangel entstanden ist, nur kleine Atmung zeigt und daher ein Tumorgewebe ist. Diese Hypothese von der Entstehung der Tumoren findet in verschiedenen experimentellen Ergebnissen eine wertvolle Stütze.“

Wenn die Mutationstheorie richtig ist, muß der Krebskohlenwasserstoff an der Eiweißkette angreifen, während nach der WARBURG'schen Theorie der Angriff am Atmungsferment zu erwarten ist. Die von KÖGL gefundene teilweise Racemisierung der Amidosäuren der Eiweißkette der Krebszelle spricht dafür, daß der Angriff mindestens teilweise an der Eiweißkette erfolgt.

#### B. Energetische Verhältnisse.

Die Minimalmenge von Energie, die zur Mutation nötig ist, ergibt sich bei der Variation der Wellenlänge des ultravioletten Lichtes; diese beträgt nach STUBBE und NÖTHLING<sup>1)</sup> für die Gene im Pollen von *Antirrhinum majus*  $3.94 \text{ eV} = 91 \text{ kcal}$ , entsprechend einer Wellenlänge von  $3130 \text{ \AA}$ ; doch zeigt sich auch noch bei einer Wellenlänge von  $3660 \text{ \AA}$  entsprechend  $3.4 \text{ eV}$  schwache Wirkung. Die geringe Ausbeute an Mutationen, die meist nur wenige Prozent beträgt, zeigt, wie schwer sie eintreten. Es wird deshalb von BAUER angenommen, daß Mutationen nur eintreten, wenn gleichzeitig mehrere Bedingungen erfüllt sind, wodurch die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des Ereignisses wesentlich verringert wird<sup>2)</sup>.

Bei lang dauernder Einwirkung kann offenbar auch gewöhnliches Licht die Auslösung der zur Krebsentstehung führenden Mutation bewirken. Gewöhnlicher Hautkrebs entsteht fast nur an den dem Licht ausgesetzten Hautpartien (Hals, Gesicht, Hände<sup>3)</sup>); diese

<sup>1)</sup> H. STUBBE und W. NÖTHLING, Z. induktiver Abstammungslehre **72** (1936).  
H. STUBBE, Naturwiss. **25** (1937) 483, 500.    <sup>2)</sup> K. H. BAUER, Mutationstheorie der Geschwulstentstehung.  
<sup>3)</sup> K. H. BAUER, Mutationstheorie der Geschwulstentstehung. S. 53.



Krankheit ist am häufigsten bei den Bevölkerungsgruppen, die berufsmäßig ihre Haut besonders lange, besonders intensiv und in größerer Flächenausdehnung dem Tageslicht aussetzen, wie dies bei Bauern und Seeleuten der Fall ist<sup>1)</sup>. Alle diese Faktoren: lange Zeit, Intensität der Strahlung, Ausdehnung der bestrahlten Fläche erhöhen die Wahrscheinlichkeit der Mutation durch Strahlung.

Bei einigen Krankheiten, wie bei Xeroderma pigmentosum, liegt eine hochgradige Strahlenempfindlichkeit vor. Was für die normale Haut das Röntgenlicht, das ist für die Haut des Xeroderma kranken bereits das Tageslicht: es entsteht Krebs. Es ist nach BAUER durchaus wahrscheinlich, daß der Xerodermakranke im Dunkeln kein Carcinom bekommen würde<sup>2)</sup>. In diesen Fällen ist also die Minimalenergie, die für das Eintreten der Mutation benötigt wird, noch erheblich kleiner und etwa von der Größenordnung des blauen bzw. grünen Lichtes, entsprechend 2 bis 3 eV. Die Radium- und Röntgenstrahlen verhalten sich bei den verschiedensten Wellenlängen gleich: ihr Energieinhalt ist so hoch, daß der geringfügige Energiebedarf für die Mutation keine Rolle spielt.

Während es sich also bei der Mutation um den verhältnismäßig kleinen Energiebedarf der Anregung handelt, beruht die biologische und therapeutische Wirkung der Röntgen- und Radiumstrahlen nach unseren heutigen Kenntnissen<sup>3)</sup> darauf, daß innerhalb der lebenden Zelle Ionisierungen erfolgen; der Primärakt ist der „Treffer“, der nach JORDAN<sup>4)</sup> in dem ganzen, durch je ein Elektron ausgelösten Haufen von Ionisierungen und Anregungen besteht. Der letale Bezirk der Zelle, an der der Treffer einsetzt, nimmt nur einen sehr kleinen Teil des Gesamtzellareals ein.

Die biologische Wirkung der Neutronen besteht darin, daß sie beim Zusammenstoß mit Wasserstoffkernen diesen eine hohe Beschleunigung erteilen. Letztere rufen dann auf einer kurzen Wegstrecke, die einige Zellen umfaßt, eine sehr starke Ionisation hervor, die viel dichter ist als die auf den verhältnismäßig langen Elektronenbahnen der Röntgenbestrahlung.

Der Energiebedarf der Mutation beträgt somit einige eV und entspricht damit dem Wert der Anregungsenergie zahlreicher organischer Verbindungen. So ergab sich als Wert der Anregungsenergie

<sup>1)</sup> K. H. BAUER, Mutationstheorie der Geschwulstentstehung. S. 53. <sup>2)</sup> K. H. BAUER, Mutationstheorie der Geschwulstentstehung. S. 52. <sup>3)</sup> Die Physik 1939, H. 2, Medizinische Physik. <sup>4)</sup> P. JORDAN, Radiologica 1, 21; 2, 16; 166; 3, 157.

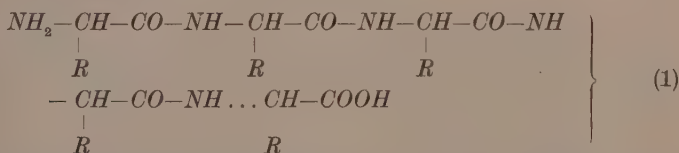


für den beständigsten aromatischen Kohlenwasserstoff, das Benzol, 5'0 eV, während dieser bei den substituierten und kondensierten Aromaten um so tiefer liegt, je höher die Dichte der *B*-Elektronen ist; bei einer Anzahl dürfte er etwa bei 3 bis 4 eV liegen<sup>1)</sup>. Das Ionisationspotential liegt dagegen meist erheblich höher, und zwar bei den bisher untersuchten Verbindungen mittlerer Beständigkeit, wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Chloroform, Blausäure, Zinkäthyl, zwischen 9 und 14 eV; es beträgt für Schwefelwasserstoff 11'4, für Ammoniak 11'1 eV<sup>2)</sup>. Man wird also erwarten dürfen, daß es sich bei dem Energiebedarf der Mutation nicht um die intermediäre Herstellung eines ionisierten, sondern eines angeregten Zustandes handelt.

## II. Der Mechanismus der Anregung.

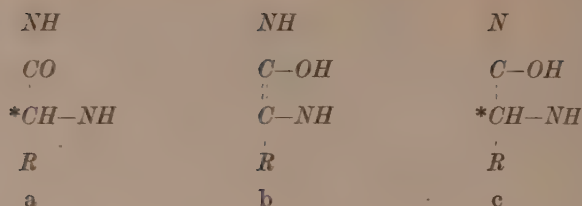
Wie in der Einleitung bereits kurz ausgeführt wurde, wird man erwarten, daß die Mutation mit der niedrigsten Anregungsenergie die wahrscheinlichste ist; diese kommt aber den am lockersten gebundenen *B*-Elektronen zu.

Im Grundzustand hat eine Eiweißkette:



als *B*-Elektronen nur die der Doppelbindung der CO-Gruppe. Eine Anregung eines der beiden *B*-Elektronen der C=O-Gruppe bedeutet aber nach der (Doppelbindungs)-Spaltungsregel<sup>3)</sup>, daß die übernächste auf die Doppelbindung folgende einfache Bindung gelockert ist. Die normale Gruppierung a

<sup>1)</sup> O. SCHMIDT, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 94ff.    <sup>2)</sup> K. T. COMPTON und F. L. MOHLER, Ionisierungs- und Anregungsspannungen. Fortschr. Chem. **18**, H. 6, S. 136.    <sup>3)</sup> O. SCHMIDT, Z. Elektrochem. **43** (1937) 853 bis 858. Die Spaltungsregel besagt, daß im reagierenden Molekül die neben dem radikalischen Atom oder einer mehrfachen Bindung stehende einfache Bindung verstärkt, die darauf folgende geschwächt ist und daß sich dieser Wechsel von starker und schwacher Bindung mit abnehmender Intensität durch das Molekül fortsetzt. An den schwächsten Stellen findet die Spaltung bevorzugt statt. Substanzen mit Doppelbindungen bedürfen zur Spaltung einer Energiezufuhr, die Anregung eines *B*-Elektrons bewirkt, während Radikale, wie  $\cdot\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\cdot$ , von selbst zerfallen.



enthält nun vier solcher besonders lockerer Bindungen, die  $N-H$ ,  $C-H$ ,  $C-R$  und  $C-N$ -Bindung. Da Wasserstoffatome besonders leicht beweglich sind, wird an den Bindungen, an denen diese beteiligt sind, die Reaktion zunächst eintreten; die einfachste ist ein Platzwechsel unter Bildung der Gruppierungen  $b$  und  $c$ . Man sieht, daß in  $b$  das asymmetrische  $C$ -Atom verschwunden ist; bei der Rückverwandlung von  $b$  in  $a$  kann also der optische Antipode entstehen. Wie KÖGL und ERXLEBEN festgestellt haben<sup>1)</sup> sind nun die Amidosäuren der Eiweißkette im Tumorgewebe teilweise racemisiert, während die im normalen Gewebe der 1-Stufe angehören. Wir haben also die Reaktionsfolge  $a^- \rightarrow b \rightarrow a^+$ .

Der Übergang  $a \rightleftharpoons c$  wird von GRASSMANN und SCHNEIDER<sup>2)</sup> bei der Reaktion der Dipeptidase angenommen; zu Racemisierung führt dieser Übergang nicht, da das asymmetrische Kohlenstoffatom unverändert bleibt.

Optische Antipoden besitzen praktisch den gleichen Energieinhalt<sup>3)</sup>. Es entsteht also bei der obigen Reaktion kein energie reicheres System. Da aber die Krebszelle durch besondere Aktivität und Virulenz ausgezeichnet ist, wird man annehmen, daß die Racemisierung nur eine Begleiterscheinung darstellt und daß die Krebszelle durch niedrige Anregungsenergie der  $B$ -Elektronen der  $C=O$ -Gruppe der Eiweißketten charakterisiert ist.

Die Höhe der Anregungsenergie hängt nun, wie in der zweiten Mitteilung dieser Reihe<sup>4)</sup> gezeigt wurde, ganz wesentlich von der Dichte der  $B$ -Elektronen ab: sie ist um so kleiner, je höher diese Dichte ist: Dichteerhöhung tritt durch geeignete Substitution, in unserem Falle also durch Änderung der Substituenten  $R$  der Eiweiß-

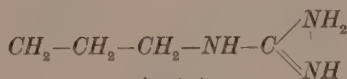
<sup>1)</sup> KÖGL und H. ERXLEBEN, loc. cit.    <sup>2)</sup> GRASSMANN und SCHNEIDER, Jb. Enzymforsch. 5, 105.    <sup>3)</sup> W. KUHN, Jb. Enzymforsch. 5, 1.    <sup>4)</sup> O. SCHMIDT, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 83—110.

ette (1) ein, da dies die einzigen Glieder sind, die geändert werden können.

Substituenten  $R$  der  $\alpha$ -Amidosäure  $\text{NH}_2\text{CH}-\text{COOH}$  sind z. B. die Reste:

$$R$$


Alanin



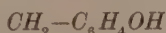
Arginin



Serin



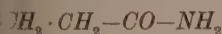
Phenylalanin



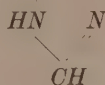
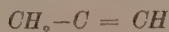
Tyrosin



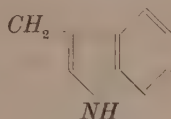
Valin



Glutamin



Histidin



Tryptophan



Leucin

Nach den Erfahrungen bei den Aromaten ist die Anregungsenergie der  $B$ -Elektronen der  $\text{CO}$ -Gruppe bei den genannten  $\text{COCR}$ -Gruppierungen im Phenylalanin niedriger als im Leucin, da der aromatische Rest stärker erniedrigend wirkt als der aliphatische, im Leucin niedriger als im Valin, da der aliphatische Rest in ersterem Falle größer ist; am höchsten ist die Anregungsenergie im Alanin mit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe als kleinstem Substituenten. Wir erhalten somit die Reihenfolge:

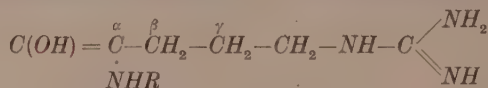


an der die Anregungsenergie von links nach rechts zunimmt.

Wie die anderen Amidosäuren einzuordnen sind, läßt sich mit Sicherheit nicht sagen, da ihre Reste Stickstoff- und Sauerstoffatome enthalten, die das Anregungspotential in unbekannter Weise ändern<sup>1)</sup>; doch dürfte das Tryptophan wegen seines aromatischen Indolrestes zwischen Phenylalanin und Leucin einzuordnen sein.

<sup>1)</sup> Zweite Mitteilung, S. 103.

Von der Gruppierung b aus sind im angeregten Zustand in der Rest *R* gemäß der Doppelbindungsregel<sup>1)</sup> die an den  $\beta$ -,  $\gamma$ -Kohlerstoffatomen stehenden *H*-Atome z. B. im Argininrest:



gelockert, ebenso die  $\overset{\beta}{C} - \overset{\gamma}{C}$ -Bindung; es kann entweder Wasserstoffabspaltung oder Sprengung der Kette eintreten. Nur die erste Reaktion würde unter Bildung einer konjugierten Doppelbindung zu einer beständigen, energiereicheren Verbindung führen, während die bei der Sprengung der Kette entstehenden Radikale sehr rasch verschwinden würden.

Daß Peptidketten verhältnismäßig leicht Wasserstoff abspalten hat BERGMANN gezeigt<sup>2)</sup>.

Die Gruppierung b ist energiereicher als die Gruppierung des Grundzustandes a; ihre Bildung und die ihres angeregten Zustandes ist daher weniger wahrscheinlich als die von a, so daß schon aus diesem Grunde Veränderungen, die auf Umwandlungen von b beruhen, wesentlich seltener sind.

Wie sich freilich die Anwesenheit von Kettengliedern niedriger Anregungsenergie im einzelnen auf den Mechanismus des Krebsprozesses auswirken wird, das bleibt solange ein Rätsel, als das Problem der Kernteilung nicht gelöst ist.

<sup>1)</sup> Siehe Anmerkung 3, S. 199.

<sup>2)</sup> M. BERGMANN, Naturwiss. 20 (1932) 420 bis 422.

## Vergleichende Versuche über den Azomethanzerfall bei Röntgenbestrahlung und im Licht.

Von

Paul Günther und Fritz Gebert.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 7. 39.)

Azomethan wurde mit Xenon vermischt mit Röntgenstrahlen und mit Ultraviolettlicht in der gleichen Versuchsanordnung bestrahlt. Die Abhängigkeit des photolytischen Umsatzes vom Mischungsverhältnis ist bei der Anregung mit den beiden Strahlenarten verschieden.

Azomethan zersetzt sich nach GÜNTHER<sup>1)</sup> und THEOBALD im Gemisch mit Xenon bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, und zwar entfällt auf die Bildung eines Ionenpaares jeweils die Zersetzung von 4 Azomethanmolekülen. Diese Ionenausbeute ist anscheinend unabhängig vom Gesamtdruck und sicherlich innerhalb weiter Grenzen unabhängig vom Mischungsverhältnis. Erst wenn der Xenonüberschuß groß wird (größer als etwa 2'5:1), fällt die Ionenausbeute ab.

In der genannten Arbeit konnte noch nicht sicher bewiesen werden, daß dieser Abfall der Ionenausbeute wirklich mit dem röntgenchemischen Anregungsakt verknüpft ist und nicht vielleicht nur durch das Ausbleiben einer Folgereaktion bei großem Xenonüberschuß hervorgerufen wird. Denn daß eine Folgereaktion möglich ist, die dazu führt, daß bei der Anregung eines Azomethanmoleküls deren zwei zerfallen, geht aus dem Befund von RAMSPERGER<sup>2)</sup> hervor, der bei der Einstrahlung der Wellenlänge 3660 Å als photochemische Quantenausbeute den Wert 2 fand. Dieser Befund ist neuerdings von L. KÜCHLER<sup>3)</sup> bestätigt worden. Der verhältnismäßig hohe Wert

<sup>1)</sup> PAUL GÜNTHER und HEINZ THEOBALD, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 1.

<sup>2)</sup> H. C. RAMSPERGER, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 123; **51** (1929) 2134.

<sup>3)</sup> L. KÜCHLER, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1** (1937) 215. Die Bestätigung wurde für die Wellenlänge 3130 Å erbracht. Bei erheblich kürzeren Wellenlängen 2535 Å) wurde eine Quantenausbeute 1 gefunden.



der chemischen Ionenausbeute bei der Anregung mit Röntgenstrahlen spricht dafür, daß auch hier auf den eigentlichen Anregungsakt noch ein weiterer Umsatz folgt. So könnte die Hemmung durch Xenonüberschuß diesen weiteren Umsatz betreffen.

Eine Entscheidung über diese Möglichkeit war dadurch zu gewinnen, daß der chemische Umsatz in seiner Abhängigkeit von den Mischungsverhältnissen Azomethan zu Xenon einmal bei der Anregung mit Röntgenstrahlen und in der gleichen Apparatur bei der Anregung mit Ultraviolettlicht untersucht wurde, und zwar eben bei der Frequenz, die bei RAMSPERGER in Übereinstimmung mit KÜCHLER die Quantenausbeute 2 ergibt. Neue Absolutmessungen der Strahlenempfindlichkeit waren bei den im folgenden beschriebenen Versuchen nicht beabsichtigt.

### Versuchsanordnung.

Ebenso wie bei GÜNTHER und THEOBALD wurde der Umsatz nach der Bestrahlung durch Messung des Gasdruckes bestimmt, der nach dem Ausfrieren des Azomethans und Xenons mit flüssiger Luft stehen blieb<sup>1)</sup>. Wiederum wurden nur sehr kleine Umsätze gemacht (bis zu 0,1%) und die entsprechend kleinen Gasdrucke mit einem MACLEOD-Manometer gemessen. Eintrübungen der Fensterwand des Bestrahlungsgefäßes durch Reaktionsprodukte, die bei der Ultraviolettbelichtung gestört hätten, waren dabei nicht zu befürchten.

Anders als bei der Apparatur von GÜNTHER und THEOBALD, bei der die MACLEOD-Kugel zugleich als Bestrahlungsgefäß gedient hatte und ein besonderes Ausfriergefäß vorhanden gewesen war, wurde hier ein zylindrisches Bestrahlungsgefäß (132 cm<sup>3</sup> Inhalt) aus Quarz verwandt, das einen einfach zu übersehenden Strahlengang einzustellen erlaubte, und das nach dem Versuch gleichzeitig als Ausfriergefäß diente. Demgemäß war jetzt ein besonderes MACLEOD-Manometer vorhanden (Kugel 113 cm<sup>3</sup>). Nach der Kühlung des großen Belichtungsgefäßes, in dem sich von vornherein die Hauptmenge des Gases befand, stellte sich schon nach  $\frac{1}{4}$  Stunde der stationäre Restdruck ein, der als Maß für den Umsatz diente. Zu Abtrennungen innerhalb der durchgehends verschmolzenen Apparatur diente wiederum nur BODENSTEINSche Glasventile.

<sup>1)</sup> Eine ins einzelne gehende Erörterung über die Zulässigkeit dieses Verfahrens findet sich bei GÜNTHER und THEOBALD, loc. cit.

Das senkrecht stehende Zylindergefäß wurde an dem Zuleitungsrohr, das seitlich angesetzt und senkrecht nach oben geführt war, freitragend gehalten. Bei den Röntgenbestrahlungen befand sich die Röhre darüber, während von unten her zum Strahlenschutz ein größerer, zylindrischer, unten geschlossener Bleimantel (2 mm Wandstärke) darum gesetzt wurde. Der Bleimantel war innen mit 1 mm Aluminium befüllt, um seine Sekundärstrahlung zu beseitigen, die nach oben hätte ausstrahlen können. An seiner Unterfläche befand sich eine mit einem Schieber verschließbare Öffnung, unter der ein Ionometer zur Messung der Strahlungsintensität aufgestellt werden konnte. Die Röntgenröhre war eine mit etwa 85 kV und 6 mA betriebene Wolframröhre (Metallix), deren Fokus etwa 12 cm von der oberen Fläche des Bestrahlungsgefäßes entfernt war. Die Belichtungszeiten waren verschieden ( $\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden), um immer ähnlich große Effekte am MacLEOD-Manometer ablesen zu können.

Bei den Versuchen mit Ultraviolettlicht trat an Stelle der Röntgenröhre die Quecksilberlampe mit den Filtern, ohne daß das Bestrahlungsgefäß aus Quarz verschoben wurde. Darunter wurde dann eine MOLLsche Thermosäule zur Messung der Ultraviolettintensität angeordnet. Um aus der Lampenstrahlung das Gebiet um 3600 Å herauszublenzen, wurden zwei SCHOTTsche Filterplatten UG1 (je 2 mm Dicke) in den Strahlengang gebracht, die durch einen seitlich hereinblasenden Ventilator gekühlt wurden.

## Ergebnisse.

### a) Röntgenbestrahlungen.

Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 1 in der gleichen Weise wie bei GÜNTHER und THEOBALD graphisch dargestellt. Die Abszisse gibt die Azomethandrucke in Millimetern Quecksilber an. Jede Kurve

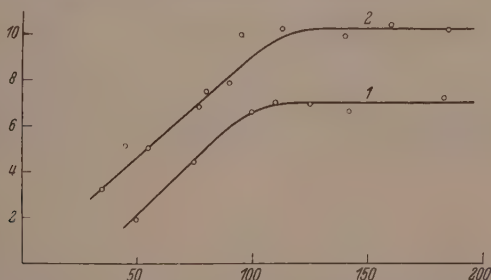


Fig. 1. Kurve 1: 300 mm Xenon. Kurve 2: 400 mm Xenon.

entspricht einem eingestellten Xenondruck (300 und 400 mm), und da praktisch allein das Xenon Röntgenstrahlen absorbiert, ist die absorbierte Energie längs jeder Kurve gleich. Auf der Ordinate ist der Umsatz unmittelbar als Ablesung am MacLeod eingetragen, und zwar reduziert auf eine Bestrahlungszeit von 2 Stunden. (Eine Strecken-

einheit auf der Zeichnung entspricht etwa  $2'4 \cdot 10^{-2}$  mm Hg.) Die Einzelbeobachtungen streuen etwas weniger als bei GÜNTHER und THEOBALD. Die Kurven bestätigen das Ergebnis der früheren Arbeit. Der Abfall der ionenchemischen Ausbeute tritt hiernach ein, wenn das Verhältnis Xenon zu Azomethan etwa 3:1 wird.

Da bei beiden Versuchsreihen die in der Zeiteinheit aufgestrahlte Dosis ziemlich konstant war, kann man auch die Höhen der parallelen Stücke der Kurven miteinander vergleichen. Sie verhalten sich wie  $7:10'2$ , also um 10 % anders als die Xenondrucke. Unter Berücksichtigung aller experimentellen Einzelheiten fällt dies in die Unsicherheit beim Vergleich zweier Versuchsreihen, so daß die chemische Ausbeuten der absorbierten Röntgenenergie proportional erscheinen. Eine erhebliche Veränderung der Ionenausbeute tritt bei der hier erfolgten Vermehrung des Xenondruckes um 33 % keinesfalls ein. Es wurden auch bei erheblich kleineren Drucken Versuche angestellt, die aber ebenso wie bei GÜNTHER und THEOBALD und offenbar aus den gleichen Gründen<sup>1)</sup> starke Streuungen zeigten. Ob bei kleinen Drucken wirklich eine Änderung der Ionenausbeute eintritt, kann erst in einer Versuchsanordnung bewiesen werden, bei der eine Beschleunigung der gebildeten Ionen durch das Feld der Hochspannung sicher ausgeschlossen ist.

#### b) Ultraviolettbestrahlungen.

In der Gegend von 3670 Å absorbiert nur das Azomethan. Um wiederum bei jeder Versuchsreihe die absorbierte Energiemenge konstant zu halten, wurde ein bestimmter Azomethandruck (40 bis 280 mm Hg) eingestellt und der Xenondruck fortlaufend vermehrt. In der graphischen Darstellung (Fig. 2) entspricht die Abszisse des

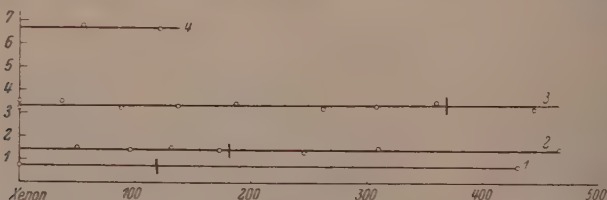


Fig. 2. Kurve 1: 40 mm Azomethan. Kurve 2: 60 mm Azomethan. Kurve 3: 125 mm Azomethan. Kurve 4: 280 mm Azomethan.

<sup>1)</sup> PAUL GÜNTHER und HEINZ THEOBALD, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938):

Xenongehalt. Der geradlinige Verlauf der Linienzüge bedeutet, daß innerhalb der erreichten Mischungsverhältnisse, also bis zu einem Verhältnis Xenon zu Azomethan wie 7:1 (Kurve 2) oder 11:1 (Kurve 3), niemals ein Abfall des photochemischen Umsatzes gegenüber dem Umsatz in reinem Azomethan eintritt. Die senkrechten Striche in den Linienzügen bezeichnen das Verhältnis Xenon zu Azomethan wie 3:1, bei dem bei der Zersetzung mit Röntgenstrahlen der Abfall eintreten würde. Die Folgereaktion, die beim photochemischen Versuch zu der von KÜCHLER gemessenen Quantenausbeute 2 führt, wird also auch durch die Anwesenheit einer viel höheren Xenonkonzentration gar nicht beeinflusst.

Auch hier ist ein Vergleich der Linienzüge untereinander möglich. Ihre Höhe über der Abszisse entspricht bei den in Kurven 2 bis 4 dargestellten Versuchsreihen den eingestellten Azomethandruck, und bei der Geringfügigkeit der Absorption bedeutet dies einfach die Proportionalität des Umsatzes mit der absorbierten Energie, also das Gleichebleiben der Quantenausbeute bei einer Veränderung des Azomethandruckes von 60 bis 280 mm in Übereinstimmung mit RAMSPERGER und KÜCHLER. Bei den Versuchen mit dem kleinsten Azomethandruck (60 mm, Kurve 1) liegen die Ausbeuten etwas zu niedrig, was aber im Hinblick auf den Befund von RAMSPERGER, wonach die Quantenausbeute bis zu einem Azomethandruck von 1·2 mm konstant bleibt, auf einen reproduzierbaren Versuchsfehler zurückgeführt werden muß. Dieser könnte dadurch entstanden sein, daß bei diesen Versuchen die Belichtungszeit viel länger war, um die gleichen Ablesungen wie bei den anderen am MacLeod zu erhalten, und somit die Einstellung des Absorptionsgleichgewichtes an den Glaswänden der Gefäße und Verbindungsleitungen mehr Zeit gegeben war.

### Erörterung.

Die Versuche mit Ultraviolettlicht stimmen mit älteren Versuchen GOLDFINGERS<sup>1)</sup>, soweit sie mit diesen vergleichbar sind, überein. GOLDFINGER fand die photochemische Zersetzung von Azomethan bei 0 mm Druck durch Argonzusatz zwar schwach verlangsamt, aber erst bei einem Zusatz der 50fachen Argonmenge. In einem Druckgebiet weit unterhalb des von uns eingestellten fand er umgekehrt eine Beschleunigung durch den Argonzusatz, nämlich bei 1 mm Azomethan

<sup>1)</sup> C. GOLDFINGER, C. R. Acad. Sci. Paris **202** (1936) 1502.

208 Paul Günther und Fritz Gebert, Versuche über den Azomethanzerfall usw.  
und 5 mm Argon gegenüber 1 mm reinem Azomethan. Die Versuche von GOLDFINGER sind alle abweichend von den unseren bis zu erheblichen Umsätzen durchgeführt.

Aus dem Vergleich unserer Röntgenstrahlen- und Ultraviolettversuche geht eindeutig hervor, daß der Abfall der Röntgenstrahlenausbeute bei steigendem Xenonzusatz mit dem Anregungsmechanismus zusammenhängt und nicht durch die Beeinflussung einer Sekundärreaktion zustande kommt. Ein möglicher Mechanismus der Anregung ist von GÜNTHER und THEOBALD schon erörtert worden.

Der eine von uns (GEBERT) dankt der Justus Liebiggesellschaft für die Bewilligung eines Stipendiums, das ihm die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.



# Fehlbauerscheinungen fester Stoffe, untersucht an Manganoxiden nach der HAHNSchen Emaniermethode.

Von

Robert Jagitsch.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 7. 39.)

Die Emaniermethode gibt Einblick in die Erscheinungen des Fehlbaustandes fester Stoffe. Die Temperaturfunktion des Emaniervermögens (EV) stabiler Verbindungen ist stets komplex und aus einzelnen exponentiellen Anstiegen zusammengesetzt. Bei einer Wechselwirkung zwischen festen Stoffen und Gasen wird die Temperaturabhängigkeit des EV durch die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung bestimmt. Die Dissoziation von  $MnO_2$  in  $Mn_2O_3$  verläuft mit einer negativen Wärmetönung von 25·3 kcal.

Wie eine Reihe von Arbeiten zeigt, erweist sich die Emaniermethode als empfindliche Sonde bei der Aufklärung struktureller Fragen und der chemischen Umsetzung fester Stoffe. Porosität<sup>1)</sup> und Teilchendurchmesser<sup>2)</sup>, sowie die Wechselwirkung fester Stoffe untereinander<sup>3)</sup> bzw. mit Gasen<sup>4)</sup> wurden mittels dieses einfachen Verfahrens untersucht und dabei auch zum Teil quantitative Aufschlüsse erhalten.

Im folgenden soll über eine systematische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Emaniervermögens (EV) von Manganoxiden, wie sie durch Änderung des Fehlbaues und durch chemische Reaktion verändert wird, berichtet werden. Gelegentlich wird dabei auch auf Ergebnisse an anderen Stoffen zurückgegriffen, um das Bild der Zusammenhänge zwischen Reaktivität und Fehlbau zu vervollständigen.

Die Manganoxyside wurden durch Erhitzen von  $MnO_2$  auf 600° bzw. 1050° C hergestellt. Dieses wurde mit Ammoniak und Bromwasser bei Zimmertemperatur gefällt, durch Dekantation gewaschen, darauf zur Suspension eine Lösung von Radiothornitrat in Wasser zugefügt und der radioaktive Indikator durch Zusatz eines Tropfens

<sup>1)</sup> G. GRAUE und N. RIEHL, Z. anorg. allg. Chem. **233** (1937) 365.

<sup>2)</sup> S. FLÜGGE und K. F. ZIMENS, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 179.

<sup>3)</sup> R. JAGITSCH, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 196; **36** (1937) 339.

<sup>4)</sup> O. HAHN und M. BLTZ, Z. physik. Chem. **126** (1927) 323.

verdünnten Ammoniaks an der Oberfläche des feinverteilten Niederschlages adsorbiert. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der  $CT$ -Reaktion ausgewaschen.

## 1.

Im Verlaufe zahlreicher Messungen an den verschiedensten hauptsächlich anorganischen Verbindungen ist es nun möglich geworden, einen Überblick über die verschiedenartigen Ursachen und Erscheinungen der Fehlordnung fester Stoffe zu gewinnen, so wie sie sich bei EV-Untersuchungen darstellen. Dabei kann zwischen folgenden Erscheinungen unterschieden werden:

a) topochemischer Fehlbau, verursacht durch vorsichtige Herstellung der indizierten Substanz bei möglichst tiefer Temperatur und aus geeigneten Ausgangssubstanzen. Derartig fehlgeordnet sind Stoffe durch ein besonders hohes Emanationsvermögen bei Zimmertemperatur gekennzeichnet, das bei einzelnen Eisen- und Aluminiumhydroxyden den Wert von  $100\%$ <sup>1)</sup> erreichen kann. Dieser Zustand höchster Aufgeschlossenheit der Sekundärstruktur geht beim Erhitzen in irreversibler Weise verloren;

b) Fehlbau im thermischen Gleichgewicht bei höheren Temperaturen bis zum Schmelzpunkt; reversible EV-Temperaturänderung

c) eingefrorene thermische Gleichgewichte, entstanden beim Abkühlen des untersuchten festen Stoffes auf tiefere Temperaturen;

d) Fehlbau durch chemische Reaktion während der Erhitzung.

## 2.

Fig. 1 bringt das charakteristische EV-Temperaturdiagramm einer chemisch stabilen, genügend hoch vorerhitzten festen Substanz. Es handelt sich um  $Mn_3O_4$ , welches aus dem Dioxyd durch Erhitzen während 2 Stunden auf  $1050^\circ\text{C}$  in trockenem  $N_2$ -Strom (10 mm  $O_2$ -Druck) erhalten worden war. Die Erhitzung während der Messung geschah ebenfalls im gewöhnlichen Stickstoff und mit einer Temperatursteigerung von  $2^\circ\text{C}$  pro Minute.

Der Anstieg des EV mit der Temperatur erfolgt scheinbar stetig; tatsächlich sind aber bei logarithmischer Auftragung von  $EV - E$  gegen  $1/T$  zwei Knickpunkte festzustellen, die bei den Temperaturen  $686^\circ$  bzw.  $800^\circ\text{C}$  liegen. Derartige Knickpunkte im  $EV-T$ -Diagramm fester, stabiler Verbindungen werden stets bei etwa  $0.52 T_s$  — d.

<sup>1)</sup> O. ERBACHER, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 47.

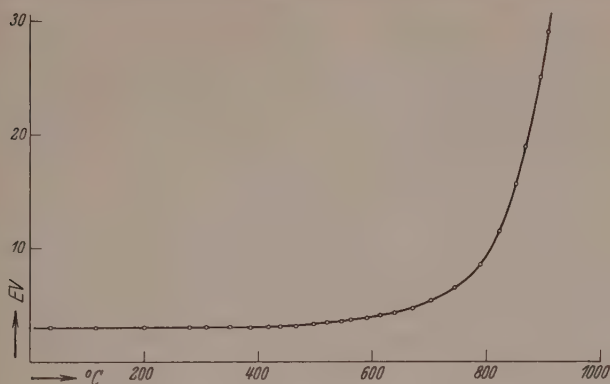


Fig. 1.

von TAMMANN gefundenen Platzwechseltemperatur<sup>1)</sup> — beobachtet. Die zu den gefundenen Platzwechseltemperaturen nach

$$T_s = T_p \cdot 1.92 \quad (\text{I})$$

berechneten Schmelzpunkte liegen bei 1570° bzw. 1790° C, während in guter Übereinstimmung damit die Schmelzpunkte für  $Mn_3O_4$  bei 1560° und für  $MnO$  bei 1785° C angegeben werden.

Aus der EV-Kurve kann daher über das Verhalten des vorliegenden  $Mn_3O_4$  folgende Aussage gemacht werden: das Emaniervermögen steigt mit der Temperatur nach der Beziehung

$$\left. \begin{aligned} \log (EV - EV_0) \\ = -a/T + C, \end{aligned} \right\} \quad (\text{II})$$

bis bei  $T_s \cdot 0.52$  durch Auftauen eingefrorener Fehlbaugleichge-

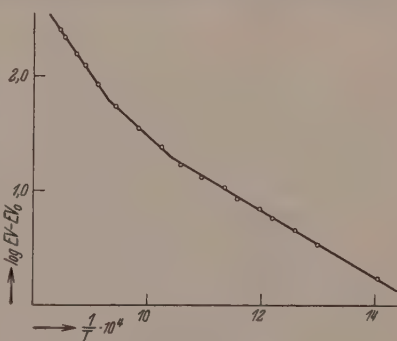


Fig. 2.

wichte eine Änderung in den Diffusionsbedingungen der Emanationsatome infolge der Änderung im Fehlbauzustand auftritt und das EV nach einer gleichen logarithmischen Beziehung, jedoch mit anderen Konstanten  $a$  und  $C$  ansteigt. Bei  $T_s^{MnO} \cdot 0.52$  tritt dann neuerdings eine Änderung im Fehlbau bzw. in der EV-Temperaturbeziehung auf.

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. angew. Ch. **39** (1926) 869.

Dieser zweite Knickpunkt ist offensichtlich auf eine geringfügig  $MnO$ -Bildung beim Erhitzen des Manganoxydes während 2 Stunden auf  $1050^{\circ}C$  bei der Herstellung zurückzuführen. Dabei genügen bereits geringe, analytisch kaum nachweisbare Mengen, um den Effekt bei  $800^{\circ}C$  hervorzurufen.

## 3.

Eine charakteristische Komplikation erfährt die EV-Temperaturbeziehung bei reversiblen Änderungen in Mischkristallen. Der Temperaturverlauf ist dann durch weitere unstetige Änderungen der Beziehung (II) gekennzeichnet. Ein derartiges, aus einzelnen exponentiellen Anstiegen zusammengesetztes EV-Temperaturdiagramm wurde bei indiziertem  $Cu_2S$  beobachtet, wo eine unstetige Änderung bei  $370^{\circ}C$  auftritt, die auf die Möglichkeit der Bildung von  $Cu(II)$ -Ionen unterhalb dieser Temperatur zurückgeführt wurde<sup>1)</sup>.

## 4.

Bei der Dissoziation vom Komplexen oder Elementen aus indizierten festen Stoffen im Verlaufe der Erhitzung wird mit steigenden

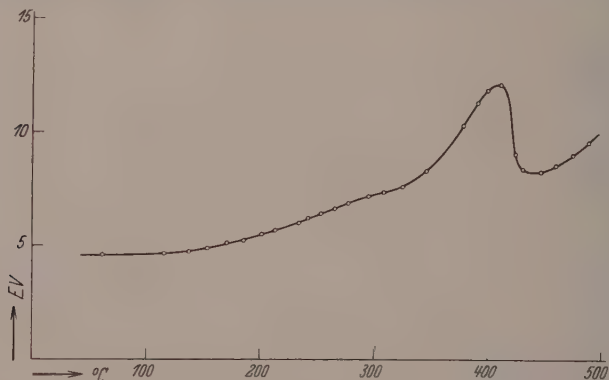


Fig. 3.

Temperatur stets ein steiler Anstieg des Emaniervermögens mit darauffolgendem Abfall festgestellt<sup>2)</sup>. Auch  $Mn_2O_3$ , welches beim

<sup>1)</sup> E. BRAZEE, R. JAGITSCH und J. A. HEDVALL, Ingeniörs Vetenskapsakademien. Stockholm 1939. <sup>2)</sup> B. SAGORTSCHEW, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 235. E. K. ZIMENS, Z. physik. Chem. (B) **37** (1937) 231. C. LIEBER, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 240.

abkühlen nach der Herstellung unter Rückbildung von Dioxyd jeder etwas Sauerstoff aufgenommen hat, zeigt bei der Wiedererhitzung in Stickstoff mit 10 mm  $O_2$ -Partialdruck dieselbe charakteristische Kurve. Oberhalb etwa  $280^\circ C$  tritt eine deutliche Änderung in der Richtung der Kurve auf, welche mit dem Beginn der Dissoziation von  $MnO_2$  zusammenfällt. Im Verlaufe der Erhitzung in sauerstoffhaltigem  $N_2$  steigt das Emaniervermögen infolge Ausbildung immer größeren Fehlordnung durch Vergrößerung der Geschwindigkeit der Wechselwirkung zwischen  $Mn_2O_3$  und Sauerstoff mit großem Temperaturkoeffizienten an. Bei etwa  $400^\circ C$  durchschreitet die Reaktionsgeschwindigkeit dann ein Maximum und das EV fällt wieder steil ab.

Offensichtlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit und damit sowohl Fehlordnung wie auch EV eine Funktion der Keimbildung. Für die Bildung von Keimen wurde von STRANSKI und TOTOMANOW<sup>1)</sup> die Beziehung

$$J = C \cdot \alpha p_r \frac{M}{d \cdot N} \sqrt{\frac{\sigma}{kT}} \cdot e^{-\frac{4 b \sigma^3 M^2}{3 N^2 k^3 T^3 d^2 \ln^2(p_r/p_\infty)}} \quad (III)$$

angegeben, wobei  $J$  die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung eines Keimes,  $C$  eine Stoffkonstante und  $\alpha p_r$  die sekundliche Stoßzahl auf die Flächeneinheit ist.

ZAWADZKI und BRETSZNAJDER<sup>2)</sup> wenden diese Beziehung zur Erklärung der Bildungsvorgänge von Carbonaten mit Erfolg an. Bei Messungen nach der Emaniermethode wurden derartige EV-Maxima bei Dissoziationsvorgängen der Systeme Oxyd  $| CO_2$ , Oxyd  $| H_2O$  und Salz  $| H_2O$  stets festgestellt, und diese lassen sich so wie dasjenige bei der Wechselwirkung zwischen Oxyd und Sauerstoff wohl nur durch die Temperaturabhängigkeit der Keimbildung verstehen.

## 5.

Im Verlauf der Erhitzung von  $Mn_2O_3$  in reinstem Stickstoff konnte eine EV-Temperaturkurve beobachtet werden, die Einblick in den Mechanismus der Dissoziationsvorgänge gibt und wohl von allgemeiner Bedeutung ist. Ähnliche Kurven wurden auch bei anderen Stoffen in noch nicht publizierten Versuchen erhalten.

Das Emaniervermögen steigt im Dissoziationsgebiet des  $MnO_2$ , d. h. von etwa  $280^\circ$  bis  $520^\circ C$  allmählich immer steiler an und nähert

<sup>1)</sup> I. N. STRANSKI und D. TOTOMANOW, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 399.

<sup>2)</sup> J. ZAWADZKI und S. BRETSZNAJDER, Z. physik. Chem. (B) **22** (1939) 79.



sich dann — im Gegensatz zur Kurve der Erhitzung von  $Mn_2O_3$  in sauerstoffhaltigem Stickstoff — asymptotisch einem maximalen Wert

Die  $S$ -Kurve der Fig. 4 läßt sich quantitativ durch die Beziehung

$$\log \overline{EV}^2 / (1 - \overline{EV}) = -q/RT + C \quad (IV)$$

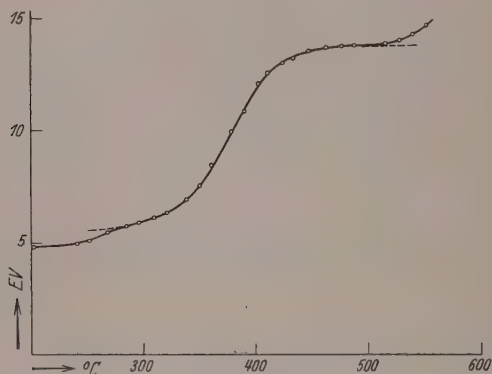


Fig. 4.

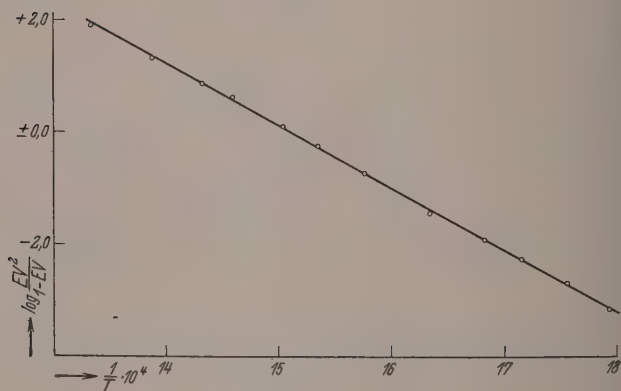
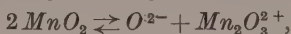


Fig. 5.

wiedergeben, wobei  $\overline{EV}$  durch  $\frac{EV - EV_0}{EV_\infty - EV_0}$  gegeben ist und  $EV_0$  bzw.  $EV_\infty$  den Anfangs- bzw. Endwert des aus der Kurve extrapolierten Emaniervermögens darstellen (vgl. Fig. 5).

Da ganz allgemein das Emaniervermögen dem Fehlordnungsgrad proportional gefunden wird, läßt sich die Kurve wohl nur so inter

etieren: ein über die Zusammensetzung von  $Mn_2O_3$  hinausgehender geringer Überschuß an Sauerstoff wird durch Dissoziation beim Erhitzen unter Zurücklassung von fehlgeordnetem  $Mn_2O_3^{2+}$  beweglich nach



wobei das Massenwirkungsgesetz gilt:

$$\frac{[O^{2-}] \cdot [Mn_2O_3^{2+}]}{[2 MnO_2]} = \text{const.}$$

Da aus 1 Mol  $MnO_2$  durch Dissoziation  $\alpha$  Mole  $O^{2-}$  und ebenso  $\alpha$  Mole Lücken entstehen, während noch  $1-\alpha$  Mole undissoziiertes  $MnO_2$  zurückbleiben, wird — entsprechend

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \text{const}$$

und wegen der Proportionalität zwischen  $EV$  und dem Fehlordnungsgrad — Formel (IV) als Temperaturabhängigkeit des  $EV$  im untersuchten Temperaturgebiet gefunden.

Die Auswertung der Versuchsergebnisse nach Formel (IV) liefert für den Dissoziationsvorgang eine Wärmetönung von

$$50.6 \text{ kcal/Mol } O^{2-},$$

in Übereinstimmung mit SIMON und FEHÉR<sup>1)</sup>, welche für die Bildung von  $Mn_2O_3$  aus  $MnO_2$  eine negative Wärmetönung von 26 kcal pro  $\frac{1}{2}$  Mol Sauerstoff — genauer:  $\int_{1.49}^{2.0} Q \cdot dn = 26 \text{ kcal}$  — bestimmen.

Herrn Professor J. A. HEDVALL möchte ich auch an dieser Stelle für die Ermöglichung der Durchführung dieser Arbeit, welche er durch Rat und Tat unterstützt hat, herzlichst danken.

<sup>1)</sup> A. SIMON und F. FEHÉR, Z. Elektrochem. **38** (1932) 137. C. DRUCKER und R. HÜTTNER, Z. physik. Chem. **131** (1928) 261.

# Zur Struktur des ferromagnetischen Eisen(III)-Oxyds $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Von

R. Haul und Th. Schoon.

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 7. 39.)

Die bisherigen Strukturvorstellungen werden kritisch erörtert. Eigene genaue Bestimmungen der Gitterkonstanten wurden an folgenden Präparaten durchgeführt:

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aus $\text{Fe}_3\text{O}_4$ :	$a_0 = 8.316 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ,
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aus $\text{Fe}$ -Lichtbogen:	$a_0 = 8.333 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ,
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ :	$a_0 = 8.3 \text{ \AA}$ .

Damit wurde der von den bisherigen Gitterkonstanten-Bestimmungen ( $a_0 = 8.4 \text{ \AA}$ ) abweichend von HÄGG angegebene Wert von  $a_0 = 8.32 \text{ \AA}$  bestätigt.

Zwischen den nach verschiedenen Methoden dargestellten ferromagnetischen Eisen(III)-Oxyden konnten bezüglich der Gitterkonstanten sowie der Intensitätsverteilung keine wesentlichen Unterschiede festgestellt werden.

Sowohl in den mit Röntgen- als auch Elektronenstrahlen erhaltenen Pulverdiagrammen wurden eine Reihe bisher nicht beobachteter Interferenzen aufgefunden. Diese lassen sich nur zuordnen, wenn man entweder gemischte Indices zuläßt, also eine niedrigere Symmetrie oder eine größere Elementarzelle annimmt. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit Befunden beim analogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Soweit es auf Grund der Versuchsergebnisse möglich ist, werden die möglichen Raumgruppen diskutiert.

Die ferromagnetische, kubische Modifikation des Eisen(III)-Oxyds ist in neuerer Zeit mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Veranlassung hierzu gab einmal die besondere katalytische Wirksamkeit<sup>1)</sup>, zum anderen die Kristallstruktur, die sowohl vom Standpunkt der Erscheinung des Ferromagnetismus als auch der Bildung des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  von großem Interesse ist.

Bereits L. A. WELO und O. BAUDISCH<sup>2)</sup>, denen wir die ersten systematischen Untersuchungen über die Darstellungsmethoden und Eigenschaften des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  verdanken, machten sich gewisse Vorstellungen über die Struktur dieser Modifikation des Eisen(III)-Oxyds.

<sup>1)</sup> O. BAUDISCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 218. R. FRICKE und W. ZERR-WECK, Z. Elektrochem. **43** (1937) 52. O. GLEMSER, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 158. <sup>2)</sup> L. A. WELO und O. BAUDISCH, Physic. Rev. **25** (1925) 587 u. a.

Die erste genauere Strukturuntersuchung wurde von I. THEWLIS<sup>1)</sup> durchgeführt. Die genannten Verfasser deuteten den Übergang von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , der durch Oxydation bei 200° bis 300° C erfolgt, auf Grund des für beide Eisenoxyde praktisch identischen Röntgendiagramms in der Weise, daß das Spinellgitter des Magnetit erhalten bleibt und in die Elementarzelle vier Sauerstoffatome zusätzlich eingelagert würden.



Gegen diese Auffassung bestehen jedoch eine Reihe grundsätzlicher Bedenken (bezüglich Ionenradius, Koordinationszahl 5, Dichte u. a.), so daß im wesentlichen übereinstimmend und nahezu gleichzeitig von mehreren Forschern [VERWEY<sup>2)</sup>, KORDES<sup>3)</sup>, HÄGG<sup>4)</sup>] folgende Struktur vorgeschlagen wurde: Das Anionen-, also Sauerstoffionengitter des Magnetit bleibt unverändert erhalten, während im Metallionengitter eine der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entsprechende Anzahl Leerstellen auftreten.



Für die Annahme einer solchen Struktur liegen folgende experimentelle Anhaltspunkte vor:

1. Während bisher die Gitterkonstante des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  übereinstimmend mit der des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu  $a_v = 8.4 \text{ \AA}$  angegeben wurde, fand G. HÄGG eine Abnahme dieses Wertes bei fortschreitender Oxydation des Magnetit. Die Gitterkonstante ergab sich zu  $8.322 \text{ \AA}$ . Der Verfasser weist jedoch selbst darauf hin, daß diese Dimensionsabnahme nicht unbedingt als Beweis für das Auftreten von Leerstellen angesehen werden muß. Bei der Oxydation werden ja die Ferroionen im  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in Ferriionen übergeführt, und dieser Übergang ist von einer Volumenabnahme begleitet, die größer sein könnte als die durch eine etwaige Sauerstoffeinlagerung hervorgerufene Volumenergrößerung.

2. Ein Vergleich der beobachteten und der aus röntgenographischen Daten unter Annahme von Sauerstoffeinlagerung bzw. Leerstellen berechneten Dichten macht das Auftreten unbesetzter Plätze im Metallionengitter wahrscheinlich. Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse, auf die besonders VERWEY und HÄGG hingewiesen

<sup>1)</sup> I. THEWLIS, Philos. Mag. (7) **12** (1931) 1089.    <sup>2)</sup> E. I. W. VERWEY, Z. Kristallogr. **91** (1935) 65.    <sup>3)</sup> E. KORDES, Z. Kristallogr. **91** (1935) 193.    <sup>4)</sup> G. HÄGG, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 95.

haben, sind in der Tabelle 1 auch die entsprechenden Daten für das analoge  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  aufgenommen. Bei Annahme von Sauerstoffeinlagerung würde sich sowohl für das  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  wie  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eine höhere Dichte ergeben als für  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Es würde somit der ungewöhnliche Fall auftreten, daß die instabile Modifikation eine höhere Dichte besitzt als die stabile. Beim  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  stimmen dagegen die bei Annahme von Leerstellen berechneten Dichtewerte ausgezeichnet mit den beobachteten überein. Die Abweichungen beim  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sind auf die großen Schwierigkeiten zurückzuführen, die die Dichtebestimmung solcher äußerst feinverteilter Präparate bereitet<sup>1)</sup>.

Tabelle 1.

Präparat	Gitterkonstante $a_w$ Å	Struktur	Inhalt der Elementarzelle		Dichte berechnet	Dichte gemessen	Verfasser
			Fe	O			
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	5.25		
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8.4	Sauerstoffeinlagerung	24	36	5.34	—	THEWLIS
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8.322	Sauerstoffeinlagerung	24	36	5.49	—	HÄGG
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	8.322	Leerstellen	$21\frac{1}{3}$	32	4.88	4.59	HÄGG
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	3.96		
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.895	Sauerstoffeinlagerung	24	36	4.103	3.647	RINNE
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.895	Leerstellen	$21\frac{1}{3}$	32	3.643	3.619	KORDES

3. Intensitätsbetrachtungen der Interferenzen (2 2 2), (4 0 0), (440) können ebenfalls zur Stützung der Leerstellentheorie herangezogen werden<sup>2)</sup>.

4. VERWEY weist besonders daraufhin, daß im Diagramm des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  die (111)-Interferenz fehlt, die beim  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  deutlich auftritt. Auch HÄGG hat diese Linie allerdings bei beiden Eisenoxyden nicht beobachtet. Aus dem Fehlen dieser Interferenz wird gleichfalls auf Leerstellen geschlossen und angenommen, daß bevorzugt die in den Mitten von Sauerstoffionenoktaedern gelegenen Gitterplätze unbesetzt sind.

<sup>1)</sup> G. HÄGG, Z. Kristallogr. **74** (1930) 95.    <sup>2)</sup> Vgl. hierzu G. HÄGG, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 95.



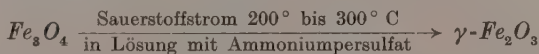
Diese Vorstellungen über die Struktur des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  erhielten nun kürzlich eine weitere experimentelle Stütze durch die Untersuchungen von K. STARKE<sup>1)</sup> über den Aufbau künstlicher Magnetite. Bekanntlich zeigen die künstlich hergestellten Magnetite gegenüber der theoretischen Zusammensetzung des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  einen Mindergehalt an  $\text{FeO}$ . Unter bestimmten Versuchsbedingungen gelingt es allerdings einen Bodenkörper der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu erhalten; nach den üblichen von LEFORT<sup>2)</sup> bzw. KAUFMANN<sup>3)</sup> angegebenen Vorschriften erhält man jedoch Präparate, die 16 bis 17 % bzw. 26 bis 27 %  $\text{FeO}$  enthalten, während der theoretische Gehalt 31'03 % beträgt. STARKE hat nun mit Hilfe einfacher analytischer Verfahren nachweisen können, daß der Mindergehalt an  $\text{FeO}$  dieser Präparate darauf zurückzuführen ist, daß bereits bei der Herstellung die Lösung über dem Bodenkörper durch die bei Luftzutritt erfolgende Oxydation an  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen verarmt und diese aus dem Niederschlag in Lösung gehen. Es liegt also in den künstlichen Magnetiten bereits ein unvollständiges Gitter vor, so daß die Annahme von Leerstellen in dem Metallionengitter des durch Oxydation aus diesen Präparaten entstandenen  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  verständlich erscheint. Diese Ergebnisse sind auch für den Mechanismus der Oxydation des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aufschlußreich. Bei einem idealen Magnetitgitter müßte dieser Reaktionsvorgang, wie HÄGG erwähnt, ein sehr komplizierter sein, denn es müßte ein stetiges Niederbrechen eines eisenreicheren und Aufbau eines eisenärmeren Spinellgitters erfolgen. Aus einem Magnetit, der bereits ein unvollständiges Spinellgitter besitzt, kann  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  dagegen ohne bedeutende Gitteränderung entstehen.

Im Anschluß an diese Vorstellungen haben wir die Frage untersucht, ob nach anderen Methoden hergestelltes  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vielleicht eine abweichende Struktur aufweisen würde. Zur Darstellung des ferrömagnetischen Eisen(III)-Oxyds bieten sich im wesentlichen folgende drei Möglichkeiten:

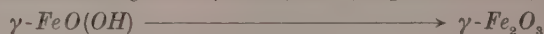
1. Oxydation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : theor. 31'03 %  $\text{FeO}$

a) nach LEFORT,  $\text{FeO}$ -Gehalt: 16 bis 17 %,

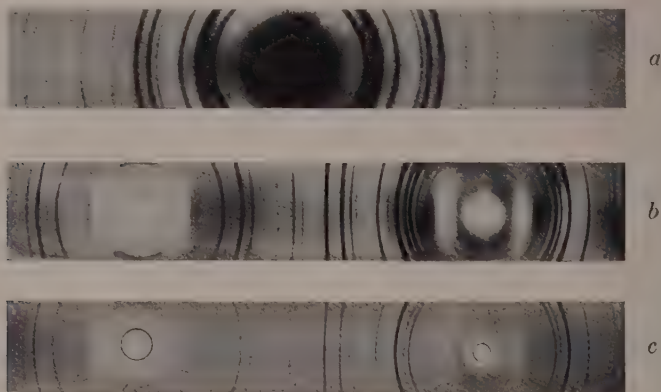
b) nach KAUFMANN,  $\text{FeO}$ -Gehalt: 26 bis 27 %



<sup>1)</sup> K. STARKE, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 159.      <sup>2)</sup> I. LEFORT, C. R. Acad. Sci. Paris **34** (1852) 489.      <sup>3)</sup> A. KAUFMANN, Z. Elektrochem. **7** (1901) 733.

2. Entwässerung von  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  (Lepidokrokit)

## 3. Oxydation von Eisenaerosolen

Fig. 1.  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aus Eisenlichtbogen.

*a* Ausschnitt aus einer Elektronenbeugungsaufnahme. *b* Röntgendiagramm nach der Methode von STRAUMANIS; absichtlich überbelichtet, um die neu beobachteten Interferenzen sichtbar zu machen. *c* Der zur Ermittlung der Gitterkonstanten verwendete normal belichtete Film.

Es wurden bereits in einer früheren Untersuchung<sup>1)</sup> die Versuchsbedingungen und der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus der Darstellung von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  durch Oxydation von Eisenaerosolen genauer beschrieben. Tatsächlich erweckten nun die orientierenden Versuche den Anschein, als ob diesen Präparaten eine höhere Gitterkonstante zukäme, als dem  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , das aus den erwähnten, bereits im Metallionengitter Leerstellen enthaltenden Magnetiten entsteht.

Die genaue Bestimmung der Gitterkonstanten wurde nach der von STRAUMANIS<sup>2)</sup> angegebenen Methode durchgeführt.

<sup>1)</sup> A. WINKEL und R. HAUL, Z. Elektrochem. **44** (1938) 823. <sup>2)</sup> M. STRAUMANIS und A. IEVINŠ, Z. Physik **98** (1936) 461.

In der Fig. 1c ist das mit  $Fe\text{--}K_{\alpha,\gamma}$ -Strahlung erhaltene Pulverdiagramm eines im Eisenlichtbogen entstandenen  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Präparates wiedergegeben. Die Auswertung des Röntgendiagramms, die mit Hilfe des Zeißschen Registrierphotometers und eines Meßmikroskopes erfolgte, ist in der Tabelle 2 zusammengestellt. Zur Berücksichtigung der systematischen Aufnahmefehler wurden in der Fig. 2 die aus den verschiedenen Interferenzen errechneten Gitterkonstanten in Abhängigkeit vom Glanzwinkel aufgetragen und der wahre  $a_w$ -Wert durch Extrapolation auf  $\vartheta/2 = 90^\circ$  erhalten (VAN ARKEL, KETTMANN, NISHIYAMA). Die in der Tabelle 2 fettgedruckten Intensitätswerte stellen Integralintensitäten dar, die durch Planimetrieren auf der

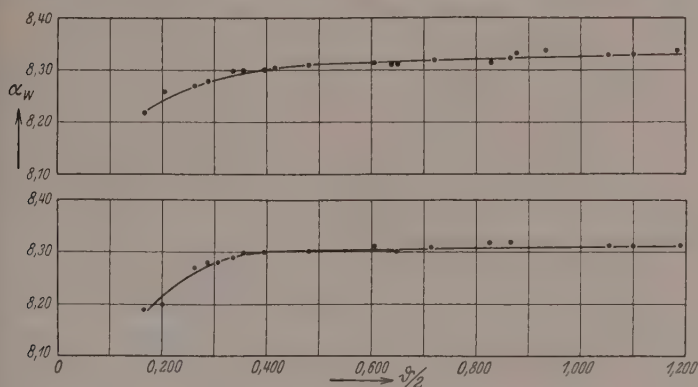


Fig. 2.

Photometerkurve gemessen wurden<sup>1)</sup>. Die übrigen Intensitäten wurden durch Vergleich mit diesen gemessenen Werten geschätzt. Zur Ermittlung der Gitterkonstanten wurden nur die äußeren und ausreichend intensiven Linien herangezogen.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aus Eisenlichtbogen:  $a_w = 8'333 \pm 0'004 \text{ \AA}$  ( $16'666 \pm 0'008$ ),

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aus  $Fe_3O_4$ :  $a_w = 8'316 \pm 0'004 \text{ \AA}$  ( $16'632 \pm 0'008$ ),

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aus  $Fe(CO)_5$ :  $a_w = 8'3_0 \text{ \AA} \pm 0'03 \text{ \AA}$ .

Aus diesen Messungen ergibt sich folgendes:

1. Der gegenüber den bis dahin vorliegenden Gitterkonstantenbestimmungen ( $a_w = 8'4 \text{ \AA}$ ) abweichend niedrige, von HÄGG angegebene Wert von  $a_w = 8'32 \text{ \AA}$  wurde bestätigt.

<sup>1)</sup> Es wurde beachtet, daß die Filmschwärzung den Wert 0'7 nicht überschreitet.

Tabelle 2.

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aus Eisenlichtbogen								$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aus $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>1)</sup>	
Nr.	Inten- sität	2l	3/2	$\alpha_\alpha$	$\alpha_\beta$	Indices	$\alpha_w$	$\alpha_w$	Inten- sität
1*	2	5'65	0'1670 <sub>5</sub>	5'815	4'790	(1 1 0)	8'224	8'198	s.s.
2	0'5	6'22	0'1840			(1 1 1) <sub><math>\beta</math></sub>	8'297		
3	5	6'89	0'2039	4'773		(1 1 1)	8'267	8'198	s.
4	1	8'02	0'2372	4'115		(2 0 0)	8'230	8'140	s.s.
5*	5	8'94	0'2644 <sub>5</sub>	3'700		(2 1 0)	8'274	8'276	s.
6*	2	9'80	0'2900	3'381	2'935	(2 1 1)	8'282	8'277	s.s.
7	6	10'25	0'3032			(2 2 0) <sub><math>\beta</math></sub>	8'302	8'279	s.
8	34	11'34	0'3353	2'937		(2 2 0)	8'307	8'292	36
9	19	12'10	0'3580		2'501	(3 0 0) <sub><math>\alpha</math></sub>	8'295	8'299	
10	100	13'41	0'3969	2'502		(3 1 1) <sub><math>\beta</math></sub>	8'298	8'299	100
11	1	14'02	0'4149	2'397	2'074	(3 1 1)	8'303		s.
12	6	14'74	0'4360			(3 2 0) <sub><math>\alpha</math></sub>	8'296		
13*	0'5	15'25	0'4512	2'215		(4 0 0) <sub><math>\beta</math></sub>	8'288		
14	24	16'35	0'4836	2'079		(3 2 1)	8'316	8'300	27
15	0'5	18'46	0'5462	1'861		(4 0 0)	8'323		
16	0'5	19'62	0'5803		1'688	(4 2 0)	8'270		
17	12	20'50	0'6064	1'697	1'598	(4 2 2) <sub><math>\beta</math></sub>	8'295		
18	11	21'60	0'6391			(5 1 1) <sub><math>\beta</math></sub>	8'304	8'317 <sub>7</sub>	
19	33	21'95	0'6494	1'599	1'469	(3 3 3) <sub><math>\beta</math></sub>	8'314	8'319	14
20*	0'5	22'82	0'6754	1'547		(4 2 2)	8'310	8'299	
21*	1	23'40	0'6923	1'513		(4 4 0) <sub><math>\beta</math></sub>	8'309	8'303	37
22	53	24'28	0'7180	1'470 <sub>5</sub>		(5 1 1)	8'331		
23*	1	25'24	0'7468	1'423		(4 3 2)	8'331		
24	7	27'96	0'8270	1'314 <sub>5</sub>		(5 2 0)	8'327		
25	11	29'25	0'8658	1'270		(5 2 1)	8'318	8'310	59
26	3	29'66	0'8779	1'257	1'086	(4 4 0)	8'318		
27	5	31'37	0'9275	1'208		(4 3 3)	8'297		
28	0'5	31'75	0'9393			(5 3 0)	8'313	8'317	7
29	0'5	33'80	1'0000			(6 2 0)	8'328	8'325	14
30	7	35'54	1'0515	1'113		(5 3 3)	8'338		
					1'042	(6 2 2)	8'338		
						(4 4 4)	8'338		
					1'042	(5 5 3) <sub><math>\beta</math></sub>	8'342		
						(8 0 0) <sub><math>\beta</math></sub>	8'335		
						(6 4 2)	8'329	8'314	

<sup>1)</sup> Die sehr schwachen, sowie einige  $\beta$ -Linien wurden auf diesem Film nicht ausgewertet.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aus Eisenlichtbogen								$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aus $\text{Fe}_3\text{O}_4$ <sup>1)</sup>	
Nr.	Inten- sität	2l	$\vartheta/2$	$\alpha_\alpha$	$\alpha_\beta$	Indices	$a_w$	$a_w$	Inten- sität
31	19	37'12	1'099	1'085	0'9640	(5 5 3) (7 3 1)	8'334	8'311	
32	1	38'55	1'140 <sub>5</sub>	1'064		6 5 0	8'310	8'316	
		33	8	40'12		1'187	1'042		
(8 0 0)	8'336								
34	1	41'42	1'225	1'0265		(6 5 2) (7 4 0) (8 1 0)	8'28		
						(5 5 4) (7 4 1) (8 1 1)	8'35		
						0'9320 (8 4 0) <sub><math>\beta</math></sub>	8'34		

2. Der Wert der Gitterkonstanten liegt für das im Eisenlichtbogen entstandene  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  um 0·017 Å über dem  $a_w$ -Wert des aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dargestellten Präparates. Für das durch Oxydation von Eisenpentacarbonyl gewonnene  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  konnte aus Elektronenbeugungsaufnahmen ebenfalls eine Gitterkonstante von 8·3 Å berechnet werden. Da die in diesem Fall untersuchten Präparate bereits stark verbreiterte Interferenzen liefern, wurde auf die Angabe eines genaueren Wertes verzichtet. Die beobachteten Intensitäten stimmen, wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist, weitgehend überein. Auf Grund dieser Befunde konnten zwischen den nach verschiedenen Methoden dargestellten  $\gamma$ -Eisen(III)-Oxyden keine wesentlichen Unterschiede festgestellt werden.

Es wurde bereits erwähnt, daß sowohl VERWEY<sup>2)</sup> als auch HÄGG<sup>3)</sup> die (111)-Interferenz nicht beobachtet haben. Das Fehlen dieser Linie wurde als besonders kennzeichnend für das Diagramm des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  angesehen und aus diesem Befund auf die wahrscheinliche Lage der Leerstellen im Metallionengitter geschlossen. Überraschenderweise trat diese Interferenz in den von uns erhaltenen Röntgendiagrammen und Elektronenbeugungsaufnahmen ganz deutlich und

<sup>1)</sup> Siehe Anm. 1, S. 222.    <sup>2)</sup> E. I. W. VERWEY, loc. cit., und E. J. VERWEY und J. H. DE BOER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55 (1936) 531.    <sup>3)</sup> G. HÄGG, loc. cit.



zweifelsfrei auf. Daneben beobachteten wir ferner eine Reihe weiterer neuer Linien. Die Tatsache, daß HÄGG diese Interferenzen nicht aufgefunden hat, dürfte sich durch das von ihm verwendete fokussierende Aufnahmeverfahren erklären. Dieses Verfahren besitzt den Vorteil, daß es frei von einer Absorptionskorrektur ist, ferner infolge der nach außen scharf begrenzten Linienkanten eine hohe Ausmeßgenauigkeit ermöglicht und wesentlich kürzere Belichtungszeiten erfordert. Ein Nachteil dieser SEEMANN-BOHLIN-Methode ist der, daß Interferenzen mit sehr kleinen Reflexionswinkeln wegen der Nähe des Spaltes nicht erfaßt werden<sup>1)</sup>, ein Umstand, der sich bei der Strukturbestimmung im vorliegenden Fall empfindlich bemerkbar gemacht hat.

Um das Auftreten dieser neuen Interferenzen zu veranschaulichen ist in der Fig. 1a ein Ausschnitt aus einer Elektronenbeugungsaufnahme<sup>2)</sup> sowie in der Fig. 1b ein absichtlich überbelichtetes Röntgendiagramm eines im Lichtbogen entstandenen  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ -Präparates wiedergegeben. In den durch Oxydation von künstlichem Magnetit erhaltenen Präparaten treten die gleichen Interferenzen mit denselben Intensitäten auf.

Zur Deutung dieser neuen, in der Tabelle 2 mit einem Stern versehenen Interferenzen könnte man zunächst annehmen, daß diese dem  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  zuzuordnen seien, das durch Umwandlung der instabilen  $\gamma$ -Modifikation entstanden sein könnte. Aber bei der Oxydation des  $Fe_3O_4$  liegen die Reaktionstemperaturen (200° bis 300° C) zu niedrig und bei der Darstellung im Lichtbogen werden die Präparate zu rasch aus dem erhitzten Reaktionsraum herausgeführt, so daß diese Annahme schon aus diesem Grunde wenig wahrscheinlich ist. Tatsächlich tritt auch die intensivste  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ -Interferenz (211) nicht auf und Linien, denen die hier beobachteten sehr kleinen Glanzwinkel zukommen, sind im Diagramm der  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  nicht vorhanden. Von der  $Fe\beta$ -Strahlung oder gar einer anderen als  $Fe$ -Strahlung konnten die Linien schon deshalb nicht herrühren, weil sie ebenfalls auf der Elektronenbeugungsaufnahme auftreten. Diese neuen in der Tabelle hervorgehobenen Interferenzen lassen sich jedoch sämtlich zuordnen, wenn man entweder gemischte Indices zuläßt, also eine niedere

<sup>1)</sup> H. SEEMANN, Ann. Physik **59** (1919) 461. H. LANGE, Ann. Physik **76** (1925) 475. R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Berlin 1936. S. 162.

<sup>2)</sup> Über das verwendete Aufnahmeverfahren und die Anbringung der Präparate vgl. TH. SCHOON und R. HAUL, Z. Elektrochem. **1939**, erscheint demnächst.

ymmetrie oder eine doppelt so große Gitterkonstante annimmt. bereits VERWEY erwähnt, daß neben der von ihm für das  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vorgeschlagenen Struktur, auch noch eine solche mit niederer Symmetrie oder größerer Elementarzelle möglich sei. Jedoch betont der Verfasser, daß die Röntgendiagramme keinerlei Anhaltspunkte für diese Annahme geben. KORDES<sup>1)</sup> beobachtete nun bei einer umfangreichen Untersuchung über Aluminiumverbindungen mit spinellartigem Gitterbau beim analogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  die gleichen Interferenzen, die sie im vorliegenden Falle nun auch beim  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  aufgefunden worden sind. Auch dieser Verfasser diskutiert beide möglichen Strukturen, hält jedoch die bisherige Anordnung der Spinelle mit einer doppelt so großen Gitterkonstanten für wahrscheinlicher.

Auf Grund der im Pulverdiagramm auftretenden Interferenzen können unter Berücksichtigung der für das kubische System geltenden Auslöschungsbedingungen zunächst folgende Raumgruppen als mögliche Strukturen diskutiert werden:  $O^6$ ,  $O^7$ ,  $T^4$ ,  $O^2$ . Die ersten drei Anordnungen wurden bereits von THEWLIS als wahrscheinlichste Struktur des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bezeichnet. Die Raumgruppen  $O^6$ ,  $O^7$ , die dadurch gekennzeichnet sind, daß als erste ( $g00$ )-Interferenz die ( $400$ )-Linie auftritt, können jedoch ausgeschlossen werden, da bereits der  $200$ -Reflex eindeutig vorhanden ist. Die von THEWLIS für die  $T^4$ -Anordnung berechneten Intensitäten stimmen mit den im vorliegenden Fall beobachteten verhältnismäßig gut überein (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Indices	Intensitäten				
	THEWLIS	HÄGG	HAUL und SCHOON		$T^4$ nach THEWLIS
			$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aus $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aus Lichtbogen	
(1 1 1)	fehlt	fehlt	s.	5	3
(2 2 0)	32	47	36	34	31
(3 1 1)	100	100	100	100	100
(2 2 2)	7	2	s.	1	11
(4 0 0)	35	23	27	24	25
(4 2 2)	13	14	14	12	12
(3 3 3)	31	29	37	33	36
(4 4 0)	79	56	59	53	62
(6 2 0)	—	54	7	7	—
(5 3 3)	—	13	14	11	—

<sup>1)</sup> E. KORDES, loc. cit.

Bei dieser Anordnung berechnet sich allerdings für die (220)-Interferenz eine etwa dreimal so große Intensität wie für den (222)-Reflex. Tatsächlich beobachteten wir jedoch in Übereinstimmung mit den Befunden von HÄGG, daß die (222)-Linie nur etwa  $\frac{1}{30}$  der Intensität der (220)-Interferenz aufweist. Die Raumgruppe  $T^4$ , bei der auch Interferenzen mit gemischten Indices auftreten können, stellt ein kubisch-flächenzentriertes, die Anordnung  $O^2$  ein kubisch-raumzentriertes Gitter dar<sup>1)</sup>.

Eine weitere mögliche Struktur ergibt sich wie bereits erwähnt bei Annahme einer größeren Elementarzelle. Beim analogen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fand KORDES eine Interferenz (931), die sich ausschließlich bei Verdoppelung der Gitterkonstanten zuordnen ließ. Es war dies jedoch unter den von dem Verfasser ausgewerteten 77 Interferenzen die einzige Linie, die diese Annahme erforderte und es tritt dieser Reflex nur außerordentlich schwach auf (0,5% der Intensität der (311)-Interferenz). Wir konnten derartige Reflexe nicht beobachten und möchten noch darauf hinweisen, daß bei Annahme einer doppelt so großen Elementarzelle nur Interferenzen mit geraden Indices auftreten würden.

Eine Entscheidung zwischen den genannten möglichen Anordnungen des  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  muß einer weiteren genaueren Strukturuntersuchung vorbehalten bleiben. Hierbei wäre auch zu prüfen, wie weit die Annahme einer niederen Symmetrie im Einklang mit der HEISENBERGSchen Bedingung für das Auftreten des Ferromagnetismus steht.

Dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, Herrn Prof. Dr. P. A. THIESSEN sowie Herrn Dozenten Dr. A. WINKEL sind wir für das fördernde Interesse zu herzlichem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Mitteln.

<sup>1)</sup> Vgl. Strukturbericht 1913 bis 1928 (1931), S. 14 und 15. Internat. Tab. Bln. 1935, S. 308 und 339 zur Strukturbedingung.

# Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VIII<sup>1)</sup>.

## Verzweigungsreaktionen<sup>2)</sup>.

Von

G. V. Schulz.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 7. 39.)

Aus vergleichenden Messungen des Molekulargewichtes, der Viscosität und der Strömungsdoppelbrechung an fraktionierten Polystyrolen kann der Schluß gezogen werden, daß die Moleküle des Polystyrols verzweigt sind. Der Verzweigungsgrad ist um so höher, je höher die Polymerisationstemperatur ist. Aus Messungen des Verzweigungsgrades am Beginn und am Ende des Polymerisationsprozesses, sowie aus der Gültigkeit der STAUDINGERSchen Viscositätsgleichung für Fraktionen, die aus demselben Polymerisat stammen, wird der Schluß gezogen, daß die Molekülgestalt durch eine „Hauptachse“, aus der kürzere Seitenzweige „herauswachsen“, beschrieben werden kann. Reaktionskinetisch ist dieses dann verständlich, wenn die Seitenzweige paarweise entstehen und sich gegenseitig abbrechen.

Der Einfluß von Verzweigungsreaktionen auf den Polymerisationsverlauf wird besprochen, und die Möglichkeiten des Überganges zum explosiven Verlauf werden erörtert.

Die Begriffe „Verzweigung“ und „Vernetzung“ werden unterschieden. Unlösliche Produkte entstehen im allgemeinen nur bei Vernetzungsreaktionen, während eine Verzweigungsreaktionen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Verzweigung) lösliche Moleküle liefern. Die statistische Verteilung der Molekulargewichte kann beim Auftreten von Verzweigungen durch die gleichen Funktionen beschrieben werden, wie bei normalem Polymerisationsverlauf.

### I. Beweise für die Verzweigung.

Auf Grund folgender Versuche nahmen H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ<sup>3)</sup> an, daß die Makromoleküle des Polystyrols verzweigt sind. Um die Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viscosität zu untersuchen, wurden durch thermische Polymerisation dargestellte Polystyrole in Fraktionen zerlegt, sodann deren Molekulargewichte osmotisch bestimmt und deren Viscositäten in verdünnter Lösung

<sup>1)</sup> Folgende Arbeiten werden mit loc. cit. I bis VII bezeichnet: (I) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187; (II) **36** (1937) 184; (IV) **39** (1938) 246; (V) G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 25; (VII) G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 385.

<sup>2)</sup> Gleichzeitig 223. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen; 222. Mitteilung: H. STAUDINGER und F. REINICKE. <sup>3)</sup> H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2320.

gemessen. Es zeigte sich, daß die Viscosität von Fraktionen, die aus dem gleichen Polymerisat stammten, der STAUDINGERSchen Viscositätsgleichung

$$\eta_{sp}/c_{gm} = K_m M \quad (1)$$

gehorchten ( $\eta_{sp}$  = spezifische Viscosität,  $c_{gm}$  = Konzentration in Grundmolen pro Liter,  $M$  = Molekulargewicht). Vergleicht man jedoch die  $K_m$ -Konstanten verschiedener Polymerisate, so zeigt sich, daß diese nicht übereinstimmen. Diese Resultate, ergänzt um einige spätere Messungen von G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN<sup>1)</sup>, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Molekulargewichte und Viscositäten von Polystyrolen.

Polymerisations- temperatur °C	Frak- tion	$M$	$\eta_{sp}/c_{gm}$	$K_m \cdot 10^4$	$z$ nach (18)	$\beta$ nach (17')
20	3	193000	24	1.25	1.5	1240
	4	402000	46	1.15		2570
	5	638000	79	1.25		4080
60	4	336000	25	0.75	2.3	1410
	5	600000	50	0.83		2500
100.5	4	170000	9.2	0.54	3.15	520
	5	275000	16.2	0.59		840
	6	360000	21.0	0.58		1100
132	3	110000	5.6	0.51	3.5	300
	4	175000	8.7	0.50		480
	5	195000	10.0	0.51		535
	6	335000	17.0	0.51		920
220	5	157000	6.55	0.42	4.3	350

Die  $K_m$ -Konstante ist um so größer, je niedriger die Polymerisationstemperatur ist. Das wird besonders deutlich, wenn man zwei Polystyrole aus verschiedenen Polymerisaten mit gleichem Molekulargewicht vergleicht. Die Viscositäten der Polystyrole Fraktion 3 (20°) und Fraktion 5 (132°), deren Molekulargewichte sich kaum unterscheiden, verhalten sich wie 2.4:1. Andererseits hat das Molekulargewicht auf die  $K_m$ -Konstanten keinen Einfluß, wie ein Vergleich der Tabelle 1 und 2 besonders deutlich zeigt. Die Molekulargewichte der verschiedenen bei 132° hergestellten Polystyrole unterscheiden sich um etwa eine Größenordnung, während ihre  $K_m$ -Konstanten innerhalb weniger Prozente übereinstimmen.

Die Unterschiede dieser verschiedenen Polystyrole können nicht solche des Lösungszustandes sein, da die Viscosität von Polystyrolen

<sup>1)</sup> G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. II.



egen Umfällen, Wechsel des Lösungsmittels, starkes Erhitzen und Abkühlen<sup>1)</sup> unempfindlich ist. Es muß sich also um Unterschiede des chemischen Baues handeln. Diese müssen in der äußeren Gestalt zum Ausdruck kommen, da sonst nicht die starken Unterschiede im mechanischen Verhalten zu erklären wären. Es wurde daher angenommen, daß die Moleküle verzweigt sind, und daß der Verzweigungsgrad mit der Temperatur wächst. Diese Annahme wurde von R. SIGNER<sup>2)</sup> durch Messung der Strömungsdoppelbrechung bestätigt, die, wie zu erwarten war, mit wachsender Polymerisationstemperatur (und damit zunehmender Verzweigung) noch stärker abnimmt als die Viskosität.

Wir können aus den Daten der Tabelle noch einige spezielle Schlüsse über die Art der Verzweigungen ziehen. Erstens ist anzunehmen, daß in jedem Molekül eine ziemlich große Anzahl von Verzweigungsstellen vorhanden ist; sonst müßten die niederen Fraktionen eines Polymerisates eine höhere  $K_m$ -Konstante haben, da bei ihnen die Verzweigungswahrscheinlichkeit geringer ist. Ferner müßte, wenn die Verzweigungen verhältnismäßig selten wären, aus jedem Polymerisat mindestens eine verhältnismäßig niedere Fraktion zu gewinnen sein, deren Moleküle nicht oder fast nicht verzweigt sind. Diese Fraktionen aus verschiedenen Polymerisaten müßten dann in ihrem Viscositätsverhalten übereinstimmen (gleiche  $K_m$ -Konstanten). Wie man sieht, ist das nicht der Fall. Weiter ist auf Grund der in Tabelle 1 zusammengestellten Meßergebnisse anzunehmen, daß in den Molekülen an einer irgendwie zustandekommenden Hauptachse kürzere Seitenketten sitzen. Wären die Moleküle nicht langgestreckt, könnte auch zwischen den Fraktionen eines und desselben Polymerisates nicht Gleichung (1) gelten. Das geht unter anderem aus den Untersuchungen von STAUDINGER und HUSEMANN<sup>3)</sup> über das Polykogen hervor. Dessen Moleküle sind stark verzweigt und anstehend kugelförmig; daher ist deren Viskosität vom Molekulargewicht unabhängig.

Die vorangegangenen Ausführungen zeigen, daß man sich auf Grund der bisherigen Messungen zwar ein ziemlich eingehendes Bild

<sup>1)</sup> H. STAUDINGER und K. FREY, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2909. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin 1932. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. V, S. 43. <sup>2)</sup> R. SIGNER, Helv. chim. Acta **19** (1936) 897. <sup>3)</sup> H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Liebigs Ann. Chem. **500** (1937) 1.

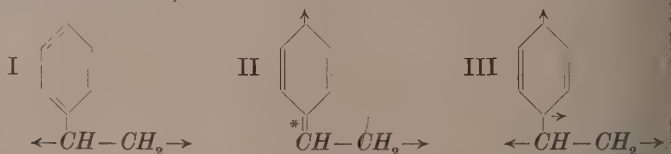
über den verzweigten Bau der Polystyrolmoleküle machen kann, daß jedoch ein endgültiger Beweis für das Vorhandensein der Verzweigungen bisher noch nicht geliefert werden konnte. Ein solcher kann nur darin bestehen, daß man auf chemischem, optischem oder einem anderen unabhängigen Wege direkt die Art und Anzahl der Verzweigungsstellen oder Endgruppen bestimmt. Obgleich das bisher noch nicht gelungen ist, schien es mir lohnend, die Verzweigungsvorstellung im Zusammenhang mit den bisher vorliegenden experimentellen Ergebnissen soweit wie möglich konsequent durchzuarbeiten. Hierdurch gelingt es einerseits bereits jetzt, einige Annahmen, die über die Verzweigungsreaktion geäußert wurden, zu widerlegen, wie noch gezeigt wird; andererseits werden durch Ausbildung konkreter, wenn auch hypothetischer Vorstellungen voraussichtlich genauere Experimente über diese bei Polymerisationsvorgängen auftretenden Nebenreaktionen angeregt werden.

## II. Mechanismus des Verzweigungsvorganges.

### a) Modellmäßige Vorstellungen.

Zur Erklärung der Verzweigung kann man grundsätzlich zwei Gruppen von Möglichkeiten heranziehen: 1. Ein Herauswachsen der Seitenzweige aus einer im Wachstum befindlichen Kette. 2. Ein Zusammenwachsen unabhängig voneinander entstehender Ketten zu einem verzweigten Molekül.

H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ<sup>1)</sup> machten folgende Annahme, die in die erste Gruppe gehört: Normalerweise reagiert ein Styrolmolekül nach Formel I,



wobei die Pfeile die Stellen im Molekül angeben, an denen es sich mit anderen Monomeren polymerisiert. Durch Übergang in die chinoide Form (II) kann ein Monomeres jedoch derart in eine wachsende Kette eingebaut werden, daß an der mit \* bezeichneten Stelle eine besonders reaktionsfähige Doppelbindung übrigbleibt. Diese reagiert dann im Sinne von Formel III weiter, indem sie gleich-

<sup>1)</sup> H. STAUDINGER und G. V. SCHULZ, loc. cit.

eitig zwei Seitenzweige liefert. Durch das gleichzeitige Auftreten zweier Seitenzweige kann man, wie unten gezeigt wird, die experimentellen Erfahrungen auch in quantitativer Hinsicht sehr gut erfassen.

In die zweite der oben erwähnten Gruppen gehört die von FLORY<sup>1)</sup> ausgesprochene Annahme, daß eine wachsende Kette mit Hilfe ihrer endständigen freien Valenz an ein anderes Molekül anwächst. Diese Annahme führt zu zwei experimentell nachprüfbaren Folgerungen. Einmal ist anzunehmen, daß die Länge der „Seitenäste“ von gleicher Größenordnung wie die „Hauptachse“ ist, was im Widerspruch zu den im Abschnitt I angegebenen Versuchsergebnissen steht. Weiter wäre anzunehmen, daß sich im Verlaufe der Reaktion der Verzweigungsgrad erhöht, da ein auspolymerisiertes Makromolekül nach der FLORYschen Annahme noch weitere Seitenzweige erhalten könnte.

Um die letzterwähnte Folgerung nachzuprüfen, wurde folgender Versuch gemacht. Es wurde unter sonst gleichen Bedingungen<sup>2)</sup> einmal nur bis zu ungefähr 11 % Umsatz, das zweite Mal bis zu 70 % Umsatz polymerisiert. Die Polymerisate wurden in Fraktionen zerlegt, deren Molekulargewichte osmotisch bestimmt und deren Viskosität in verdünnter Lösung gemessen. Würde die Verzweigung im Verlaufe der Reaktion entsprechend der FLORYschen Annahme zunehmen, so müßte bei dem Polymerisat mit längerer Reaktionsdauer die  $K_m$ -Konstante wegen größerer Verzweigung kleiner sein. Wie Tabelle 2 zeigt, ist das jedoch nicht der Fall.

Die  $K_m$ -Konstanten sind innerhalb der Fehlergrenze vom Umsatz und damit von der Reaktionsdauer unabhängig. Daraus geht hervor, daß der FLORYsche Verzweigungsmechanismus für das Polystyrol nicht zutreffen kann. Es ist in diesem Zusammenhang auch von Interesse, daß der Verzweigungsgrad unabhängig davon ist, ob man in verdünnten oder unverdünnten Zustand polymerisiert, und ferner davon, welches Lösungsmittel man nimmt. Auch dieses spricht dafür, daß die Verzweigung eines Moleküls von innen heraus erfolgt.

Der wesentlichste Bestandteil des STAUDINGER-SCHULZschen Verzweigungsmodells in kinetischer Hinsicht (auch wenn es chemisch noch modifiziert werden sollte) ist der, daß immer zwei Seitenzweige zugleich entstehen. Infolgedessen sind unmittelbar nach Eintritt einer Verzweigungsreaktion drei wachsende Enden in großer gegenseitiger Nähe vorhanden, was durch Fig. 1a zum Ausdruck gebracht

<sup>1)</sup> P. J. FLORY, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 241.  
<sup>2)</sup> In 20% iger Lösung in Benzol bzw. Äthylbenzol bei 132°.

Tabelle 2. Vergleich der  $K_m$ -Konstanten bei verschieden langer Reaktionsdauer in zwei Lösungsmitteln (Polymerisationstemperatur 132° C)

Fraktion	$M$ (osmot.)	$\eta_{sp}/c_{gm}$	$K_m \cdot 10^4$	Mittelwert
1. Benzol, Umsatz 11%.				
4	68000	3·65	0·535	0·513
5	105000	5·2	0·50	
7	175000	8·8	0·505	
2. Benzol, Umsatz 67%.				
3	45000	2·50	0·555	0·528
4	71000	3·65	0·525	
6	135000	6·8	0·505	
3. Äthylbenzol, Umsatz 12%.				
4	37000	1·95	0·527	0·513
8	95000	4·75	0·500	
9	119000	6·1	0·512	
4. Äthylbenzol, Umsatz 69%.				
5	53000	2·85	0·537	0·518
7	80000	4·1	0·512	
8	107000	5·4	0·505	

sei. Ein Pfeil bedeutet darin eine wachsende Kette. Aus früheren kinetischen Versuchen<sup>1)</sup> geht hervor, daß der Kettenabbruch immer zwischen je zwei wachsenden Ketten stattfindet. Demgemäß können

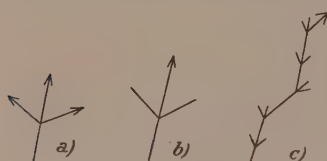


Fig. 1. Entstehung und Abbruch der Seitenketten (schematisch).

der Gestalt c, das aus einer Hauptachse mit verhältnismäßig kurzen Seitenzweigen besteht.

Der Abbruch der Hauptachse kann auf diesem Wege nicht herbeigeführt werden. Er geschieht, wie früher gezeigt wurde, durch Reaktion mit einem anderen im Wachstum befindlichen Molekül. Der Polymerisationsgrad eines „fertigen“ Moleküls setzt sich bei diesem Mechanismus aus dem Polymerisationsgrad der Hauptachse

sich jetzt jeweils zwei der drei Kettenenden gegenseitig absättigen, während an einer Stelle das Wachstum weitergeht (Fig. 1b). Wenn sich dieser Vorgang öfter wiederholt, so entsteht schließlich, wenn wir von Verzweigungen zweiter Ordnung zunächst absehen, ein Molekül von

<sup>1)</sup> G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, loc. cit. II, IV. G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN, loc. cit. VII. G. V. SCHULZ und G. WITTIG, Naturwiss. 27 (1939) 378, 456.

und der Anzahl aller in den Seitenzweigen befindlichen Monomeren zusammen. Die durchschnittliche Länge der Hauptachse wird, wie im nächsten Abschnitt ausgeführt wird, vom Geschwindigkeitsverhältnis der Wachstums- und der äußeren Abbruchreaktion bestimmt.

### b) Quantitative Beziehungen.

Im folgenden soll untersucht werden, wie groß die Länge der Seitenäste im Verhältnis zur Hauptachse unter verschiedenen Bedingungen ist. Wir müssen dabei berücksichtigen, daß die Seitenäste erster Ordnung sich wieder verzweigen können, wodurch Seitenäste zweiter Ordnung entstehen usw. Wir drücken die Länge der Seitenäste durch ihren Polymerisationsgrad aus, d. h. durch die Anzahl Grundmoleküle, die in dem betreffenden Molekülabschnitt enthalten sind. Sämtliche derartigen Längen sind natürlich Mittelwerte, was durch Überstreichen des betreffenden Buchstabens zum Ausdruck gebracht wird. Sei  $\bar{P}$  der Polymerisationsgrad eines durchschnittlichen Moleküls,  $\bar{\mathfrak{P}}$  die Länge der Hauptachse,  $\bar{p}_1$ ,  $\bar{p}_2$  usw. die Längen der Seitenäste erster, zweiter usw. Ordnung;  $n_1$ ,  $n_2$  usw. deren durchschnittliche Anzahlen in einem Molekül des Polymerisationsgrades  $\bar{P}$ . Dann folgt aus obigen Definitionen

$$\bar{P} = \bar{\mathfrak{P}} + n_1 \bar{p}_1 + n_2 \bar{p}_2 + \dots \quad (2)$$

Sei  $\delta$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einer wachsenden Kette der nächste Schritt zu einer Verzweigung führt. Dann enthält die Hauptachse, da immer zwei Seitenäste gleichzeitig entstehen

$$n_1 = 2 \bar{\mathfrak{P}} \delta \quad (3)$$

Verzweigungen erster Ordnung. Die durchschnittliche Länge eines Seitenastes erster Ordnung hängt von der inneren Abbruchwahrscheinlichkeit  $w_1$  ab. Diese ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Wachstumsprozeß des Seitenastes beim nächsten Wachstumsschritt unterbrochen wird. Es ist also:

$$\bar{p}_1 = 1/w_1. \quad (4)$$

Der Polymerisationsgrad des Moleküls unter Berücksichtigung allein der Seitenäste erster Ordnung ist dann

$$\bar{P} = \bar{\mathfrak{P}} + n_1 \bar{p}_1,$$

und nach Einsetzen von (3) und (4)

$$\bar{P} = \bar{\mathfrak{P}} \left( 1 + \frac{2\delta}{w_1} \right). \quad (5)$$

Die Verzweigungswahrscheinlichkeit in den Seitenketten ist die gleiche wie in der Hauptachse. Daher ist die Anzahl der Seitenäste



zweiter Ordnung gleich der gesamten Länge aller Seitenäste erster Ordnung multipliziert mit der Verzweigungswahrscheinlichkeit und dem Faktor 2:

$$n_2 = 2 \delta n_1 \bar{p}_1.$$

Setzen wir hierin (3) und (4) ein, so erhalten wir

$$n_2 = 4 \bar{\mathfrak{P}} \delta^2 / w_1. \quad (6)$$

Die durchschnittliche Länge der Seitenäste zweiter Ordnung sei durch die Abbruchwahrscheinlichkeit  $w_2$  bestimmt:

$$\bar{p}_2 = 1 / w_2. \quad (7)$$

Der Polymerisationsgrad eines durchschnittlichen Moleküls unter Berücksichtigung der Seitenäste erster und zweiter Ordnung ist dann

$$\bar{P} = \bar{\mathfrak{P}} \left( 1 + \frac{2 \delta}{w_1} + \frac{4 \delta^2}{w_1 w_2} \right). \quad (8)$$

Die Rechnung läßt sich beliebig oft wiederholen, so daß wir nach Berücksichtigung der Seitenzweige aller Ordnungen schließlich

$$\bar{P} = \bar{\mathfrak{P}} \left( 1 + \frac{2 \delta}{w_1} + \frac{4 \delta^2}{w_1 w_2} + \frac{8 \delta^3}{w_1 w_2 w_3} + \dots \right) \quad (9)$$

erhalten.

Die Größe der verschiedenen  $w$ -Werte anzugeben, ist zur Zeit nicht möglich. Man kann annehmen, daß  $w_2$  kleiner als  $w_1$  ist, da die Entfernung der wachsenden Enden voneinander bei Verzweigungen zweiter Ordnung etwas größer werden. Bei höheren Ordnungen strebt wahrscheinlich  $w$  bald einem Grenzwert zu. Wir wollen daher Gleichung (9) noch etwas vereinfachen, indem wir annehmen, daß  $w_1 = w_2 = w_3 = \dots = w$  ist. Dann erhalten wir:

$$\bar{P} = \bar{\mathfrak{P}} \left[ 1 + \frac{2 \delta}{w} + \left( \frac{2 \delta}{w} \right)^2 + \left( \frac{2 \delta}{w} \right)^3 + \dots \right]. \quad (10)$$

Für  $2 \delta < w$  konvergiert die Reihe und gibt den Wert:

$$\bar{P} = \frac{\bar{\mathfrak{P}}}{1 - (2 \delta / w)}. \quad (11)$$

Für  $2 \delta \geq w$  konvergiert die Reihe nicht mehr. Die in diesem Fall auftretenden Erscheinungen werden im Abschnitt IV besprochen.

Die Gestalt eines Moleküls ist nun derart, daß an einer Hauptachse eine Anzahl kürzerer Seitenketten sitzt, die ihrerseits mehr oder weniger verzweigt sind. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad  $\bar{p}$  eines Seitenzweiges einschließlich seiner Verzweigungen höherer Ordnung kann folgendermaßen berechnet werden. Da die Seitenzweige höherer Ordnung an denen erster Ordnung sitzen, erhält

nan  $\bar{p}$  durch Division des gesamten Polymerisationsgrades sämtlicher Seitenzweige durch die Anzahl der Seitenzweige erster Ordnung:

$$\bar{p} = \frac{\bar{P} - \bar{\mathfrak{P}}}{n_1}.$$

Nach Berücksichtigung von (11) und (3) ergibt sich daraus:

$$\bar{p} = \frac{1}{w - 2\delta}. \quad (12)$$

Eine definierte Größe von  $\bar{p}$  ist wieder an die Bedingung  $2\delta < w$  gebunden.

Die statistische Verteilung der Molekülgrößen im Polymerisat ist durch die Verteilung der „Längen“ der Hauptachsen bestimmt. Für diese gelten die Überlegungen, die in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> über die Verteilung der Polymerisationsgrade in Polymerisaten ausgeführt wurden, nur daß an Stelle des Polymerisationsgrades  $P$  der Polymerisationsgrad der Hauptachse  $\mathfrak{P}$  zu setzen ist. Es ist demnach die Molzahl  $n_p$  der Moleküle mit einer Hauptachse von der Länge  $\mathfrak{P}$

$$n_{\mathfrak{P}} = \text{const} (1 - \alpha)^{\mathfrak{P}}. \quad (13)$$

Hierin ist  $\alpha$  das Geschwindigkeitsverhältnis der äußeren Abbruchreaktion<sup>2)</sup> zur Wachstumsreaktion. Wir wollen die vereinfachende Annahme machen, daß die Zahl der Seitenzweige in jedem Molekül dem Durchschnitt entspricht, eine Voraussetzung, die um so besser erfüllt sein wird, je mehr Seitenzweige durchschnittlich ein Molekül besitzt<sup>3)</sup>. Das bedeutet, daß die Beziehung (11) zwischen den Mittelwerten  $P$  und  $\bar{\mathfrak{P}}$  auch zwischen den Einzelwerten  $P$  und  $\mathfrak{P}$  gültig ist, also

$$P = \mathfrak{P} \frac{1}{1 - (2\delta/w)}. \quad (11')$$

Wir führen noch den Verzweigungsgrad

$$z = \frac{1}{1 - (2\delta/w)}$$

ein und erhalten dann

$$P = z\mathfrak{P}. \quad (14)$$

Die Masse in Gramm aller Moleküle mit der Hauptachse  $\mathfrak{P}$  in 1 g Polymerisat ist

$$m_{\mathfrak{P}} = \text{const} P(1 - \alpha)^{\mathfrak{P}}, \quad (15)$$

oder wenn wir alles auf den Polymerisationsgrad des Moleküls,  $P$ , beziehen,

$$m_P = \text{const}' P(1 - \alpha)^{P/2}.$$

Da  $\alpha$  eine sehr kleine Zahl ist, können wir stattdessen schreiben

$$m_P = \text{const}' P \left(1 - \frac{\alpha}{z}\right)^P.$$

Wie früher gezeigt wurde, ist

$$\text{const}' = \ln^2 \left(1 - \frac{\alpha}{z}\right).$$

<sup>1)</sup> G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379.

<sup>2)</sup> Als äußere Ab-

bruchreaktion ist die Reaktion bezeichnet, die das Wachstum der Hauptachse beendet.

<sup>3)</sup> Die Abweichungen hiervon werden bei den niederen Polymeren am größten sein.

Wir führen noch ein

$$\alpha' = \left(1 - \frac{x}{z}\right),$$

und erhalten dann schließlich

$$m_P = \ln^2 \alpha' P \alpha'^P. \quad (16)$$

Wir bekommen also formal die gleiche Verteilungsfunktion, die früher für die Polymerisation ohne Verzweigung abgeleitet wurde<sup>1)</sup>; nur hat  $\alpha'$  eine etwas andere Bedeutung als  $\alpha$  in den früheren Rechnungen. Man kann demnach sagen, daß die statistische Verteilung der verschiedenen Polymerisationsgrade im Reaktionsprodukt durch die Verzweigungsreaktion nicht wesentlich verändert wird.

### III. Vergleich der Rechnungen mit Versuchsergebnissen.

Da der einzige Zugang zu einer quantitativen Erfassung der Verzweigung bisher die Viscosität ist, und wir bezüglich der Viscosität verzweigter Moleküle zur Zeit nur über halbquantitative Angaben verfügen, kann man auf Grund der bisherigen Versuche die für die Verzweigungsreaktion charakteristischen Zahlen  $\delta$  und  $w$  nur größenordnungsmäßig abschätzen. Eine derartige Abschätzung hat den Wert, daß sie es erlaubt, sich genauere Vorstellungen über den Bau der Polystyrolmoleküle zu machen und damit weiteres Material zur Frage der Beziehungen zwischen der Gestalt und den physikalischen Eigenschaften von Makromolekülen zu erhalten<sup>2)</sup>.

Zunächst ist es notwendig, die Länge der Hauptachse im Verhältnis zum Polymerisationsgrad zu ermitteln. Die Zahl  $z = P/\mathfrak{P}$ , in früheren Arbeiten als Verzweigungsgrad (vielleicht besser als Verkürzungsgrad) bezeichnet, kann durch Viscositätsmessung abgeschätzt werden. Das beruht darauf, daß in erster Näherung die Länge der Moleküle und damit ihrer Hauptachse der spezifischen Viscosität (in Lösung) proportional gesetzt werden kann. Wir berechnen dann  $\mathfrak{P}$  nach der Gleichung:

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{K'_m} \frac{\eta_{sp}}{c}. \quad (17)$$

Hierin ist die Konzentration  $c$  in Gramm/Liter gerechnet.  $K'_m$  ist die Viscositätskonstante für unverzweigte Polystyrole<sup>2)</sup>.

Die Proportionalität zwischen Moleküllänge und Viscosität des betreffenden Stoffes in Lösung geht z. B. aus den Untersuchungen von STAUDINGER und STAIGER<sup>3)</sup> hervor, in denen nachgewiesen wurde, daß langgestreckte unverzweigte und ver-

<sup>1)</sup> G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379. <sup>2)</sup> Gleichung (18) geht aus (1) hervor, wenn man letztere durch das Molekulargewicht des Grundmoleküls (beim Styrol 104) dividiert. <sup>3)</sup> H. STAUDINGER und F. STAIGER, Ber. dtsh. chem. Ges. **68** (1935) 707. Vgl. auch die Untersuchungen an langgestreckten Estern von H. STAUDINGER und H. SCHWALENSTÖCKER, Ber. dtsh. chem. Ges. **68** (1935) 727.

veigte Paraffine die gleiche Viscosität in Lösung haben, wenn die Seitenketten einer als die Hauptkette sind. Auch die Versuche von STAUDINGER und DAUMILLER<sup>1)</sup>, sowie STAUDINGER und HUSEMANN<sup>2)</sup> über die Viscosität von Cellulose<sup>2)</sup>, Stärke und Glykogen sprechen in diesem Sinne. Bei diesen Stoffen wurde das Molekulargewicht osmotisch und die Verzweigung durch Endgruppenbestimmung ermittelt. Die Viscosität geht auch bei diesen Stoffen, soweit es sich bisher feststellen läßt, der Länge der Hauptachse parallel.

Leider kennen wir auch  $K'_m$  in Gleichung (18) nicht genau. Wir können diese Konstante folgendermaßen abschätzen. Einmal kann man annehmen, daß die Polystyrole mit höchster spezifischer Viscosität ganz oder fast unverzweigt sind. Die  $K_m$ -Konstanten dieser Polystyrole wären dann ein unterer Grenzwert für  $K'_m$ . Das ist nach früheren Messungen etwa  $1.8 \cdot 10^{-4}$ <sup>3) 4)</sup>. Ferner kann man die an anderen Fadenmolekülen mit Kohlenwasserstoffketten ermittelten  $K_m$ -Werte einsetzen. Man erhält auch in diesem Fall  $1.8 \cdot 10^{-4}$ , so daß dieser Wert sehr wahrscheinlich ist<sup>3)</sup>. Wir berechnen also bei Polystyrolen die Länge der Hauptachse nach der Gleichung

$$\mathfrak{P} = \frac{1}{1.8 \cdot 10^{-4}} \frac{\eta_{sp}}{c}. \quad (17')$$

Die Zahl  $z$  ist dann, wie aus obigem unmittelbar folgt:

$$z = \frac{K'_m}{K_m} = \frac{1.8 \cdot 10^{-4}}{K_m}. \quad (18)$$

Die so berechneten Werte für  $\mathfrak{P}$  und  $z$  stehen in den beiden letzten Spalten der Tabelle 1.

Die Verzweigungswahrscheinlichkeit  $\delta$  kann man folgendermaßen abschätzen. Die Zahl der Seitenzweige ist  $n_1 = 2\mathfrak{P}\delta$ . Das Molekül mit der kürzesten Hauptachse, das in dieser Arbeit untersucht wurde, ist Fraktion 4 (Äthylbenzol, 12% Umsatz) aus Tabelle 2 mit dem Polymerisationsgrad 355. Der Verzweigungsgrad ist nach Tabelle 1 bei  $132^\circ$   $z = 3.5$ . Somit ist  $\mathfrak{P}$  gleich 100. Damit für diese Fraktion auch die STAUDINGERSche Gleichung (1) gilt, müssen ihre Moleküle durchschnittlich eine größere Anzahl von Verzweigungsstellen besitzen; sonst würden in ihr aus statistischen Gründen auch merkliche Mengen unverzweigter oder sehr schwach verzweigter Moleküle enthalten sein, die die Viscosität stark heraufsetzen würden<sup>5)</sup>. Wir

<sup>1)</sup> H. STAUDINGER und DAUMILLER, Liebigs Ann. Chem. **529** (1937) 219.

<sup>2)</sup> H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 195; **530** (1937) 1. <sup>3)</sup> H. STAUDINGER, Buch. <sup>4)</sup> G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A)

**76** (1936) 335. <sup>5)</sup> Ein geringer Anstieg der Konstante bei den kleinsten Fraktionen der Tabelle 2 deutet auf einen derartigen Effekt hin. Er ist jedoch nur knapp außerhalb der Fehlergrenze.

wollen annehmen, daß im Durchschnitt fünf Verzweigungsstellen auf eine Hauptachse von der Länge 100 kommen. Ein „durchschnittliches“ Molekül hätte danach  $n_1 = 10$  Seitenzweige. Die Verzweigungswahrscheinlichkeit ist dann nach Gleichung (3)  $\delta = 0.05$ .

Die Zahl der Monomeren in allen Seitenketten eines Moleküls ist  $P \cdot \bar{p} = 255$ . Daher ist der durchschnittliche Polymerisationsgrad eines Seitenzweiges (einschließlich seiner Verzweigungen höherer Ordnung)  $p = 255/10 = 25.5$ . Die innere Abbruchwahrscheinlichkeit ist nach Gleichung (11)

$$w = 2\delta + \frac{1}{\bar{p}} = 0.134.$$

Danach ergibt sich für die Länge eines Seitenzweiges erster, zweiter usw. Ordnung  $p_1 = p_2 = \dots = 7.5$ . Ein gesamter Seitenzweig setzt sich aus mehreren (in diesem Fall durchschnittlich etwa drei)<sup>1)</sup>

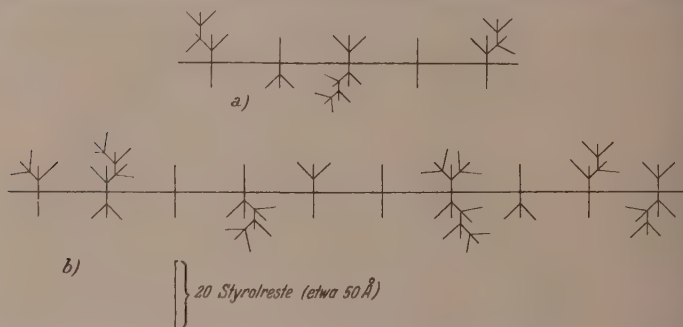


Fig. 2. Schematische Darstellung zweier „durchschnittlicher“ verzweigter Polystyrolmoleküle vom Verzweigungsgrad  $z = 3.5$  mit den Polymerisationsgraden 355 (a) und 700 (b).

solchen Teilseitenzweigen zusammen. Eine schematische Darstellung eines solchen „durchschnittlichen“ Moleküls vom Polymerisationsgrad 355 und dem Verzweigungsgrad 3.5 gibt Fig. 2a. Fig. 2b zeigt ein doppelt so großes Molekül aus dem gleichen Polymerisat. Die Variation in den Polymerisationsgraden der Seitenzweige ist größer als in der Figur zum Ausdruck kommt, da für die Längen der Seitenketten  $p_1$ ,  $p_2$  usw. nur die Durchschnittswerte eingesetzt wurden, auch ist das dargestellte Molekül insofern regelmäßiger als es der Wirklichkeit entspricht, als die Abstände der Seitenzweige einander gleich sind.

<sup>1)</sup> Da der durchschnittliche Gesamtpolymerisationsgrad eines Seitenzweiges  $\bar{p} = 25.5$  ist.



Ein experimentelles Auffinden der Verzweigungsstellen sollte nicht unmöglich sein, da nach obiger Rechnung auf etwa 20 normal ingebaute Styrolmoleküle eines kommt, an dem Seitenketten sitzen. Auch die Endgruppen müßten auffindbar sein. Man hat allerdings bisher die Endgruppen bei den höheren Polystyrolen nicht nachweisen können<sup>1)</sup>. Das kann jedoch daran liegen, daß diese anders gebaut sind als man annahm. Man suchte gewöhnlich nach endtändigen Doppelbindungen. Diese können jedoch, wie RISI und GAUVIN<sup>2)</sup> zeigten, unter Bildung einer Hydrindengruppe verschwinden. Auch wäre es möglich, daß der innere Abbruch durch Koppelung weiter wachsender Seitenketten erfolgt. In diesem Fall würden keine Doppelbindungen entstehen, und das Molekül enthielte an Stelle von Seitenzweigen Ringe.

#### IV. Reaktionskinetische Folgerungen (explosiver Verlauf).

Da, wie SEMENOFF<sup>3)</sup> zeigte, Kettenverzweigungen in engem Zusammenhang mit explosiven Reaktionsverläufen stehen, sei noch kurz auf einige hieraus entstehende Möglichkeiten eingegangen. Es ist zwar bekannt, daß gelegentlich beim Arbeiten mit polymerisierbaren Stoffen Explosionen auftreten<sup>4)</sup>, jedoch ist bisher hierüber kein einwandfreies experimentelles Material vorhanden. Im folgenden seien nur einige naheliegende Möglichkeiten erörtert.

##### a) Verzweigungsvorgänge erster Art.

Bei der Diskussion von Gleichung (11) ergab sich, daß der Polymerisationsgrad der Moleküle nur dann einen definierten (und endlichen) Wert erhält, wenn  $2\delta < w$  ist, wenn also die doppelte Verzweigungswahrscheinlichkeit unterhalb des Wertes für die innere Abbruchwahrscheinlichkeit bleibt. Wird

$$2\delta = w, \quad (19)$$

so wird der Polymerisationsgrad unendlich groß, d. h. auf einen Primärakt hin wird eine unendliche Anzahl monomerer Moleküle

<sup>1)</sup> H. STAUDINGER und A. STEINHOFER, Liebigs Ann. Chem. **517** (1935) 35. R. SIGNER und G. WEILER, Helv. chim. Acta **15** (1932) 694. <sup>2)</sup> J. RISI und D. GAUVIN, Canad. J. Res. (B) **14** (1936) 255. <sup>3)</sup> N. SEMENOFF, Z. physik. Chem. (B) **2** (1929) 161; **11** (1931) 464. Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford 1935. <sup>4)</sup> H. STAUDINGER und O. SCHWEITZER, Ber. dtsh. chem. Ges. **62** (1929) 2395. H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin: J. Springer 1932. H. STAUDINGER und W. FROST, Ber. dtsh. chem. Ges. **68** (1935) 2351.

umgesetzt. Bei Eintreten der Bedingung (19) wird daher die Reaktion explosiv. Der Übergang vom normalen zum explosiven Verlauf wird in erster Linie von der Temperatur abhängen. Da die Verzweigungsreaktion wahrscheinlich eine größere Aktivierungswärme hat als der innere Kettenabbruch hat, kann erwartet werden, daß bei wachsender Temperatur die Möglichkeit hierfür steigt. Ob durch diesen Mechanismus allein bereits Explosionen hervorgerufen werden, bleibt jedoch zweifelhaft. Wenn in der beschriebenen Weise die Zahl der gleichzeitig wachsenden Kettenenden sehr stark vermehrt wird, so wird immer häufiger der Fall eintreten, daß der Abbruch zwischen Seitenzweigen erfolgt, die zu verschiedenen Molekülen gehören. Hierdurch kann die Reaktionsgeschwindigkeit so weit „reguliert“ werden, daß sie einen endlichen, wenn auch hohen Wert beibehält.

#### b) Verzweigungsvorgänge zweiter Art.

Eine andere Art der Kettenverzweigung kann dadurch zustandekommen, daß durch die beim Wachstums- oder Abbruchprozeß freierwerdende Energie neue Reaktionsketten angeregt werden. Da sich hierbei die Zahl der gleichzeitig wachsenden Ketten fortlaufend erhöht, kann dadurch der Reaktionsverlauf explosiv werden. Bei jedem Wachstumsschritt wird die Polymerisationswärme frei, die beim Styrol 22 kcal beträgt<sup>1)</sup>, zuzüglich der Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion von etwa 10 kcal<sup>2)</sup>. Diese rund 30 kcal, die nach jedem Wachstumsschritt in konzentrierter Form vorhanden sind, würden zur Neuaktivierung eines Styrolmoleküls ausreichen, da dieser Vorgang nur 23·5 kcal erfordert<sup>3)</sup>. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit hierfür sehr gering, da der Primärakt der thermischen Polymerisation eine außerordentlich niedrige Aktionskonstante besitzt<sup>3)</sup>.

Eine größere Rolle spielt dieser Vorgang möglicherweise bei katalytisch beschleunigten Reaktionen. In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> wurde gezeigt, daß sich bei der durch Benzoylperoxyd beschleunigten Polymerisation des Styrols in einem vorgelagerten Gleichgewicht eine Additionsverbindung aus Peroxyd und Styrol bildet. Der eigentliche Primärakt besteht dann darin, daß diese sich in ein angeregtes Produkt umlagert (bzw. zerfällt), was eine Aktivierungsenergie von etwa 23·5 kcal erfordert. Die Aktionskonstante dieser Reaktion ist

1) H. STAUDINGER und P. SCHLÄFFER; zusammengestellt bei G. V. SCHULZ, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **17** (1938) 367. 2) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, *loc. cit.* IV. 3) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, *loc. cit.* I, II.

um fünf Größenordnungen größer als die des thermischen Primäraktes. Deshalb wäre es in einem solchen Fall sehr viel wahrscheinlicher, daß die bei einem Wachstumsschritt freiwerdende Energie einen Primärakt anregen und somit Verzweigungen der zweiten Art hervorrufen kann. Möglicherweise kommt der beim Äthylenoxyd leicht eintretende explosive Verlauf<sup>1)</sup> auf diese Weise zustande.

Ein sehr viel höherer Energiebetrag wird beim Kettenabbruch frei, besonders wenn dieser, was aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich gemacht werden kann, in der Vereinigung zweier wachsender Ketten mit Hilfe ihrer endständigen freien Valenzen besteht. In diesem Fall stünden ungefähr 75 kcal zur Verfügung, was zur gleichzeitigen Anregung etwa dreier Styrolmoleküle ausreichen würde. Daß dieser Fall tatsächlich eintritt, ist allerdings höchst unwahrscheinlich, aber ein bis zwei Styrolmoleküle könnten leicht angeregt werden.

Ob derartige Vorgänge tatsächlich stattfinden, ließe sich feststellen, wenn man untersucht, wieviel Makromoleküle als Folge eines ursprünglichen Primäraktes entstehen. Das kann z. B. in der Weise ermittelt werden, daß man eine bestimmte Menge freier Radikale in einer zu polymerisierenden Substanz entwickelt und dann die Zahl der hierdurch erzeugten Makromoleküle bestimmt. Zu diesem Zweck wurde durch thermische Zersetzung einer Azoverbindung (Triphenylmethyldiazobenzol), die in Styrol gelöst war, letzteres der Einwirkung freier Radikale ausgesetzt<sup>2)</sup>. Es zeigte sich, daß bei kleinen Konzentrationen der Azoverbindung, bei denen der Reaktionsverlauf sehr übersichtlich war, auf zwei Radikale ein Polystyrolmolekül kam. Das steht mit der Vorstellung im Einklang, daß ein Radikal eine Kette anregt und ein weiteres Radikal das Kettenwachstum beendet. Dieser Befund zeigt, daß bei der Polymerisation des Styrols Verzweigungsreaktionen der zweiten Art nicht in merklichem Ausmaß vorkommen, denn in diesem Falle müßte die Ausbeute an Polystyrolmolekülen größer sein.

Daß durch die geschilderten Verzweigungsreaktionen allein die Polymerisation bis zur Explosion gesteigert werden kann, ist bei den bisher kinetisch untersuchten Fällen nicht anzunehmen, da wegen des durch gegenseitige Reaktion zweier wachsender Ketten zustandekommenden Kettenabbruchs eine Erhöhung der stationären Konzen-

<sup>1)</sup> H. STAUDINGER, Buch, S. 290.

<sup>2)</sup> G. V. SCHULZ, Naturwiss. 27 (1939)

im Druck; vgl. auch G. V. SCHULZ und G. WITTIG, Naturwiss. 27 (1939) 387, 456.

tration der gleichzeitig wachsenden Ketten den Kettenabbruch sehr stark beschleunigt. Infolgedessen strebt die Geschwindigkeit einer derartigen Reaktion, wie SEMENOFF<sup>1)</sup> zeigte, nach einer anfänglichen Beschleunigungsperiode einem stationären Endwert zu, wie es etwa Fig. 3 schematisch andeutet (ausgezogene Linie). In dem zur Abszissenachse konvexen Teil der Kurve nimmt die Zahl der gleichzeitig vorhandenen Reaktionsketten progressiv zu. Oberhalb des Wendepunktes macht sich in steigendem Maße der gegenseitige Kettenabbruch bemerkbar, der schließlich dazu führt, daß sich eine stationäre Geschwindigkeit einstellt. Ein derartiger Reaktionsverlauf ist allerdings daran gebunden, daß die in jedem Augenblick freiwerdende

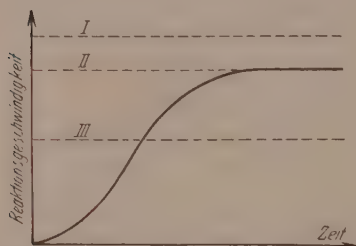


Fig. 3. Entwicklung der Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion bei Verzweigungsreaktionen mit gegenseitigem Abbruch der wachsenden Ketten.

Reaktionswärme abgeführt wird, daß also die Reaktion isotherm verläuft.

Über welchen Zeitraum sich die in Fig. 3 dargestellte „Induktionsperiode“ erstreckt, kann von vornherein nicht angegeben werden. Es kann sich um Bruchteile von Sekunden, aber auch um längere Zeiten von meßbarer Größenordnung handeln. Die bisher in der Literatur beschriebenen „Induktionsperioden“ sind (soweit sie nicht überhaupt auf Versuchsfehlern beruhen) nicht auf den hier beschriebenen Effekt zurückzuführen. WILLIAMS<sup>2)</sup> fand z. B. bei der durch Zinntetrachlorid beschleunigten Polymerisation des Styrols einen im Anfangsteil sich beschleunigenden Reaktionsverlauf. Dieser beruht jedoch, wie der Autor zeigte, darauf, daß dem Zinntetrachlorid etwas  $HCl$  beigemengt war, das die Reaktion hemmt. Dieses wird im Verlauf der Reaktion verbraucht und erst danach erreicht diese ihre eigentliche Geschwindigkeit. — Bei katalytisch beschleunigten Polymerisationsvorgängen können dadurch Induktionsperioden auftreten, daß sich zunächst in einem langsamen vorgelagerten Prozeß eine Zwischenverbindung von Monomerem und Katalysator ausbilden muß, bevor die Reaktion in Gang kommt. Möglicherweise beruhen die beim Methacrylsäureester und Vinylacetat beobachteten Induktionsperioden auf einem derartigen Vorgang.

#### c) Wärmeexplosionen.

Nach der klassischen Theorie kommen Explosionen dadurch zustande, daß ein Teil der Reaktionswärme aus dem Reaktionsraum nicht entfernt werden kann. Hierdurch erwärmt sich fortlaufend das

<sup>1)</sup> N. SEMENOFF, loc. cit.

<sup>2)</sup> G. WILLIAMS, J. chem. Soc. London 1938, 246.



Reaktionsgemisch, wodurch wieder die Reaktionsgeschwindigkeit und die dadurch produzierte Wärmemenge gesteigert wird usw. Ist eine bestimmte Temperaturschwelle überschritten, so reagiert der Rest der Substanz praktisch momentan.

Besonders wirksam kann dieser Mechanismus in Kombination mit dem in Fig. 3 dargestellten Reaktionstyp werden. Eine wichtige Rolle spielen hierbei die Gefäßdimensionen. Die in der Zeiteinheit produzierte Wärme ist proportional der Geschwindigkeit, also der ausgezogenen Kurve in Fig. 3. Sie ist ferner proportional der Menge der reagierenden Substanz, also rund gerechnet der dritten Potenz des Durchmessers, während die Ableitbarkeit der Wärme mit der Gefäßoberfläche, also etwa der zweiten Potenz des Durchmessers ansteigt. Daher ergibt sich für jede Gefäßgröße (nach Berücksichtigung der sonstigen Reaktionsbedingungen) eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit, die nicht überschritten werden darf, ohne daß ein Teil der Reaktionswärme zurückgehalten wird und dadurch die Reaktion sich unbegrenzt beschleunigt. Für ein kleineres Gefäß ist diese Geschwindigkeit durch die gestrichelte Linie I (in Fig. 3) angedeutet. In diesem kann also keine Explosion eintreten. Für ein großes Gefäß hat diese Geschwindigkeit den durch die Linie III angegebenen Wert. In diesem Fall ist also die Möglichkeit für Explosionen gegeben. Die Linie II gilt für eine kritische Gefäßgröße, bei der unter den angenommenen Bedingungen (zu denen besonders eine bestimmte Temperatur gehört) gerade noch die Reaktion beherrscht werden kann.

Bei Polymerisationsreaktionen tritt noch als erschwerender Umstand hinzu, daß die Substanz allmählich fest wird. Da hierdurch deren Rührung mit wachsendem Umsatz erschwert wird, treten gerade bei diesen Reaktionen besondere Schwierigkeiten der Wärmeableitung auf. Bekanntlich ist dieses einer der Gründe dafür, daß die Technik in zunehmendem Maße zur Polymerisation im emulgierten Zustand übergeht. Da hierbei das Reaktionsgemisch bis zum vollständigen Umsatz durchgerührt werden kann, werden die Schwierigkeiten der Wärmeableitung weitgehend vermindert. Hinzu kommt noch, daß das Wasser wegen seiner hohen spezifischen Wärme die Erhitzung des Reaktionsgemisches weitgehend herabsetzt.

Außer diesen äußeren Faktoren (Gefäßgröße, Rührgeschwindigkeit usw.) seien noch einige innere für das Auftreten eines explosiven Reaktionsverlaufes maßgebende Gründe besprochen. Zu diesen gehört die Gefäßgröße, die als Erhitzungsfaktor bezeichnet sei. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich durch die Polymerisation um so mehr, je größer die freiwerdende Reaktionswärme im Verhältnis zur spezifischen



Wärme des umzusetzenden Stoffes ist. Ist  $Q_p$  die Polymerisationswärme pro Mol und  $c_v$  die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, so ist der Erhitzungsfaktor

$$H = Q_p / M c_v. \quad (20)$$

Die spezifische Wärme hat bei den meisten in Frage kommenden Substanzen Werte, die zwischen 0.4 und 0.6 liegen, so daß man sie näherungsweise gleich 0.5 setzen kann. Die Reaktionswärme ist im Durchschnitt 20 kcal/Mol. Ist das Molekulargewicht  $M = 50$ , so liegt  $H$  in der Umgebung von 800°; für  $M = 100$  in der Umgebung von 400°. Man sieht, daß  $H$  sehr stark von  $M$  abhängt. Je kleiner die Moleküle der Ausgangssubstanz sind, um so größer ist also die Explosionsgefahr<sup>1)</sup>. Die Wirksamkeit des Erhitzungsfaktors hängt noch davon ab, wie groß die Aktivierungsenergien des Primäraktes und sonstiger Verzweigungsreaktionen sind. Im allgemeinen werden aus den im Abschnitt IVb besprochenen Gründen katalytisch beschleunigte Reaktionen eher zu Explosionen neigen als rein thermische.

Als Explosion im eigentlichen Sinne wird ein Reaktionsverlauf aufgefaßt, bei dem sich die Reaktionsgeschwindigkeit unbegrenzt steigert. Bei Polymerisationen, also Reaktionen, die im kondensierten Zustand ausgeführt werden, treten noch weitere Umstände auf, die zu einem Zerreißen des Gefäßes führen können. Zu diesen gehört, wie STAUDINGER und SCHWEITZER<sup>2)</sup> ausführen, das Anwachsen des Dampfdruckes mit der Temperatur. Hier macht sich deutlich ein Unterschied zwischen Gasreaktionen und solchen in Flüssigkeiten geltend. Während der Druck eines Gases nur etwa proportional mit der absoluten Temperatur zunimmt, wächst der Dampfdruck einer Flüssigkeit mit einer  $e$ -Potenz der Temperatur. Daher können bei Temperaturen, die noch nicht zur Selbstbeschleunigung der Reaktion führen, bereits so hohe Drucke auftreten, daß das Gefäß zerspringt.

Das Auftreten von Explosionen hängt also, wie gezeigt wurde, vom Ineinandergreifen sehr verschiedenartiger Bedingungen ab. Auf welchen Umstand in einem bestimmten Fall eine Explosion zurückzuführen ist, wird man immer nur nach einer eingehenden reaktionskinetischen Analyse angeben können.

<sup>1)</sup> Daher mag es kommen, daß Äthylenoxyd, Blausäure und Formaldehyd zu explosiven Polymerisationen neigen. <sup>2)</sup> H. STAUDINGER und A. SCHWEITZER, Ber. dtsch. chem. Ges. **62** (1929) 2359.

## V. Verzweigung und Vernetzung.

Vielfach werden die Begriffe Verzweigung und Vernetzung in gleichem Sinne benutzt. Besonders begegnet man gelegentlich der Auffassung, daß Verzweigungsvorgänge, wenn sie nur genügend stark ausgeprägt sind, immer zur Bildung unlöslicher Produkte führen müßten. Letzteres ist jedoch, wie vorangehend gezeigt wurde, keineswegs der Fall. Deshalb sollen in diesem Abschnitt die wichtigsten Typen der Abweichungen vom linearen Bau der Moleküle besprochen werden, wobei Fig. 4 die Ausführungen erläutern möge. Es wird besonders auf die Frage eingegangen, von welchen Bedingungen die Bildung unlöslicher Produkte abhängt.

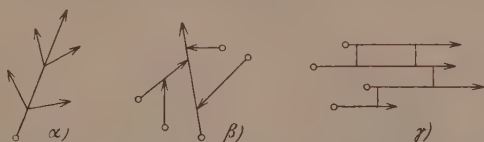


Fig. 4. Verzweigungstypen und Vernetzung (schematisch).

○ Stelle des Primäraktes, → Stelle des Abbruchs.

a) Als  $\alpha$ -Verzweigung sei der Verzweigungstyp bezeichnet, der für das Polystyrol wahrscheinlich gemacht werden konnte. Er ist dadurch charakterisiert, daß die Seitenzweige aus einer „Hauptachse“ herauswachsen; d. h. der Anfangspunkt der Zweige ist identisch mit ihrer Verknüpfungsstelle (Fig. 4 $\alpha$ ). Bei diesem Verzweigungstyp wird jedes Molekül durch einen Primärakt angeregt (falls der Abbruch durch Verwachsung zweier Ketten erfolgt, durch zwei Primärakte). Es ist klar, daß durch diese Art der Verzweigung kein Unlöslichwerden der Substanz eintreten kann, solange die Moleküle eine endliche Größe behalten. Eher ist anzunehmen, daß verzweigte Moleküle sich leichter lösen als unverzweigte<sup>1)</sup>.

Die Verteilung der verschiedenen Molekülgrößen ist, wie im Abschnitt IIb gezeigt wurde, die gleiche wie bei unverzweigten Molekülen.

b) Als  $\beta$ -Verzweigung sei der Vorgang bezeichnet, daß eine in Wachstum befindliche Kette mit ihrem reaktionsfähigen Ende seitlich an eine andere Kette anwächst (Fig. 4 $\beta$ ). Im Gegensatz zum

<sup>1)</sup> So ist z. B. die verzweigte Stärke im Gegensatz zur unverzweigten Cellulose löslich. Vgl. H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Liebigs Ann. Chem. **527** (1937) 159. Den gleichen Unterschied findet man im Verhalten normaler und verzweigter Paraffine. Vgl. H. STAUDINGER, Buch, S. 34.

Fall  $\alpha$  ist in diesem Fall die Verknüpfungsstelle mit dem Endpunkt der Seitenketten identisch. Wachsen die Ketten nur in einer Richtung, so können hierbei nur dann unlösliche Produkte entstehen, wenn der Kettenabbruch allein in der Verwachsung zweier Ketten besteht, denn dann hängt die gesamte polymerisierbare Substanz im Endprodukt hauptvalenzmäßig zusammen. Tritt außer dem Abbruch durch Verwachsung auch noch ein normaler Kettenabbruch ein (was wohl fast immer der Fall sein wird) so entstehen Moleküle endlicher Größe, die löslich sind.

Ist die Verwachsungsreaktion  $n$  mal häufiger als die normale Abbruchreaktion, so ist das durchschnittliche Molekulargewicht des Reaktionsproduktes durch den Ausdruck

$$M = M_{\text{prim.}}(n + 1)$$

gegeben, wobei  $M_{\text{prim.}}$  das durchschnittliche Molekulargewicht der primären Ketten bedeutet. Da bei diesem Verzweigungstyp ein Molekül aus mehreren Primärketten in unregelmäßiger Weise zusammengesetzt ist, haben wir hier einen Fall von statistischer Kopplung vor uns. Die Molekulargewichtsverteilung kann in diesem Fall nach den in einer früheren Arbeit beschriebenen Methoden berechnet werden<sup>1)</sup>. Es läßt sich zeigen, daß die Massenverteilungsfunktion dann ziemlich genau der Gleichung (16) gehorcht.

Es sei übrigens darauf hingewiesen, daß die  $\beta$ -Verzweigung im Gegensatz zur  $\alpha$ -Verzweigung und zur Vernetzung bisher noch nicht experimentell nachgewiesen werden konnte.

c) Vernetzung tritt dann ein, wenn Ketten mit normaler Primär- und Abbruchreaktion durch eine zusätzliche Reaktion miteinander verknüpft werden (Fig. 4 $\gamma$ ). Die Verknüpfungsstelle kommt in diesem Fall durch einen anormalen Wachstumsschritt zustande. Das erste Beispiel hierfür fanden STAUDINGER und HEUER<sup>2)</sup>, die dem Styrol vor der Polymerisation Divinylbenzol zusetzten. Da dieses zwei funktionelle Gruppen hat, laufen über ein Divinylbenzolkolekül zwei im übrigen voneinander unabhängige Ketten, die dann durch einen Phenylrest miteinander verbunden sind. Ähnliche Erscheinungen bei der Polyacrylsäure erklärt W. KERN<sup>3)</sup> mit der Anwesenheit von Divinylketon. Bei Vernetzungsvorgängen treten unlösliche

<sup>1)</sup> G. V. SCHULZ, loc. cit. V.    <sup>2)</sup> H. STAUDINGER und W. HEUER, Ber. dtsh. chem. Ges. **67** (1934) 1164; H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **68** (1935) 1618.    <sup>3)</sup> W. KERN, Kunststoffe **28** (1928) 257.

Produkte auf. Kommt auf eine Primärkette ein doppelt reagierendes Molekül und verteilen sich diese Moleküle regelmäßig auf sämtliche Primärketten, so muß das ganze Polymerisat unlöslich werden, da sämtliche polymerisierbare Substanz hauptvalenzmäßig zusammenhängt. Tatsächlich verteilen sich die zugesetzten Moleküle natürlich unregelmäßig, so daß nur ein Teil des Reaktionsproduktes unlöslich wird, während ein anderer löslich bleibt. Wie STAUDINGER und HUSEMANN zeigten<sup>1)</sup>, genügt bereits ein sehr geringer Zusatz, um einen merklichen Teil des Polymerisates unlöslich zu machen.

Bleiben nach der Polymerisation noch reaktionsfähige Gruppen im Molekül wie beim Kautschuk oder Buna, so kann man auch nachträglich eine Vernetzung herbeiführen, wie z. B. bei der Vulkanisation<sup>2)</sup>.

d) Kombinierte  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verzweigung. Da ein nach dem  $\alpha$ -Mechanismus verzweigtes Molekül mehrere reaktionsfähige Enden besitzt, können durch Kombination des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -Mechanismus unlösliche Produkte entstehen. Wir haben hier also eine Art von Vernetzung vor uns, die von der eigentlichen Vernetzung ( $\gamma$ -Fall) deutlich unterschieden werden kann. Ein Sonderfall dieses Typus kann dann auftreten, wenn die primär angeregten Ketten nach zwei Seiten wachsen (indem z. B. beim Primärakt Diradikale entstehen). Wenn von den beiden Enden der solcher Art wachsenden Ketten mehr als durchschnittlich eines mit einer anderen Kette verwächst, so tritt wieder eine hauptvalenzmäßige Verknüpfung sämtlicher Ketten ein, und es entsteht ein unlösliches Produkt.

<sup>1)</sup> H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, loc. cit.    <sup>2)</sup> Wie STAUDINGER und REUPOLD zeigten, können an Stelle der Schwefelbrücken auch Sauerstoffatome treten, die bei schwacher Autoxydation des Kautschuks diesen in ein unlösliches Produkt verwandeln (H. STAUDINGER, Buch, S. 442).

---

### An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag  
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

---

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.  
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.  
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 39. 1200.



## Die Ermittlung von Atomabständen aus der Lichtbrechung.

### Mitteilung. Über eine einfache Beziehung zwischen Ionenrefraktion, Ionenradius und Ordnungszahl der Elemente.

Von

**Ernst Kordes<sup>1)</sup>.**

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie  
der Universität Leipzig Nr. 403.)

(Eingegangen am 12. 7. 39.)

Zwischen der Ordnungszahl, dem Wirkungsradius und der Refraktion der Ionen bestehen einfache empirische Beziehungen.

Die mit der Ordnungszahl und dem BORNSchen Abstoßungsexponenten über den Ionenradius berechneten Ionenrefraktionen stimmen mit den von anderen Forschern auf verschiedene Weise ermittelten Ionenrefraktionen gut überein.

Die aus den gemessenen Refraktionen der freien Ionen berechneten Ionenradien passen gut zu den bisher bekannten Radienwerten.

Die für die verschiedenen Edelgaskonfigurationen gültigen BORNSchen Abstoßungsexponenten stehen in einer einfachen empirischen Näherungsbeziehung zur Hauptquantenzahl der Edelgase.

Durch die umfangreichen experimentellen Arbeiten besonders von A. HEYDWEILLER, J. A. WASASTJERNA und seit 1920 von K. FAJANS und seinen Schülern kennen wir bereits die Molrefraktion einer großen Anzahl von Ionen. In ihrer grundlegenden Arbeit haben K. FAJANS und G. JOOS (1924) den von ihnen eingeschlagenen Weg zur Ermittlung der Einzelrefraktion freier Ionen aus der Molrefraktion von Verbindungen ausführlich behandelt. Seit jener Arbeit ist die Bestimmung der Einzelrefraktion von Ionen — in erster Linie durch K. FAJANS und seine Schüler<sup>2)</sup> noch bedeutend verfeinert worden.

Die Molrefraktion der Ionen ist von verschiedenen Forschern auch berechnet worden, so z. B. von M. BORN und W. HEISENBERG (1924), L. PAULING (1927), J. H. VAN VLECK (1932), B. MROWKA (1933)<sup>3)</sup> u. a. m. Die vollständigste theoretische Berechnung der Ionenrefraktionen stammt von L. PAULING<sup>4)</sup>. Die von ihm wellen-

<sup>1)</sup> Vgl die vorläufige Mitteilung: E. KORDS, Naturwiss. **27** (1939) 30/31 und Druckfehlerberichtigung, ebenda **27** (1939) 392. <sup>2)</sup> K. FAJANS und G. JOOS, Physik **23** (1924) 1—46. K. FAJANS, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 103—154. Vgl. ausführliche Literaturzusammenstellung bei K. FAJANS, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 103—154. <sup>3)</sup> L. PAULING, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **114** (1927) 181—211.

mechanisch berechneten Ionenrefraktionen, wobei sich zum Teil empirische Korrekturen als notwendig erwiesen<sup>1)</sup>, stimmen bei den edelgasähnlichen Ionen mit den von K. FAJANS und Mitarbeitern empirisch gefundenen im großen und ganzen recht gut überein. Deutlich höher sind bei PAULING dagegen die berechneten Refraktionen von  $O^{2-}$  und  $S^{2-}$  (theoretisch 9'88 bzw. 26'0, empirisch 6'95 bzw. 22'7), niedriger dagegen die Refraktion von  $Te^{2-}$  (theoretisch 35'6, empirisch 40'9). Neuerdings haben J. E. MAYER und MARIA GOEPPERT-MAYER<sup>2)</sup> für eine Anzahl Ionen die Polarisierbarkeit  $\alpha$  theoretisch berechnet. Die aus ihren  $\alpha$ -Werten sich ergebenden Ionenrefraktionen fügen sich, besonders bei den Kationen sowie bei den Anionen  $F^{1-}$ ,  $Cl^{1-}$  und  $O^{2-}$  recht gut in die von anderen Forschern theoretisch oder empirisch erhaltenen Refraktionswerte ein. Die Refraktionen von  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ ,  $Te^{2-}$  sowie von  $Br^{1-}$  und  $J^{1-}$  dürften jedoch in Wirklichkeit merklich höher sein, als von MAYER und GOEPPERT-MAYER berechnet wurde.

Der erste erfolgreiche Versuch zur theoretischen Berechnung der Ionenradien aus den Ionenrefraktionen ist von J. A. WASASTJERNA (1923) unternommen worden<sup>3)</sup>. Die von ihm abgeleiteten Ionenradien stimmen mit den später von V. M. GOLDSCHMIDT empirisch und L. PAULING theoretisch erhaltenen Ionenradien<sup>4)</sup> größtenteils recht gut überein. Die von WASASTJERNA ermittelten Ionenradien von  $O^{2-}$  und  $F^{1-}$  (1'32 bzw. 1'33 Å) dienten V. M. GOLDSCHMIDT als Grundwerte zur subtraktiven Ermittlung der Ionenradien der übrigen Elemente aus den Atomabständen in Kristallen. Es muß allerdings bemerkt werden, daß in der Wahl der aus der Molrefraktion von  $MgO$  subtraktiv erhaltenen Ionenrefraktion von  $O^{2-}$  (4'06), die von WASASTJERNA zur Berechnung des Ionenradius von  $O^{2-}$  diente, eine gewisse Willkür enthalten ist: aus anderen Oxyden, z. B.  $BaO$ , folgt für  $O^{2-}$  ein erheblich abweichender Wert der Refraktion von  $O^{2-}$  (7'18) und daher auch ein anderer Ionenradius. Hierauf ist bereits von K. FAJANS ausdrücklich hingewiesen worden<sup>5)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu K. FAJANS, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 130—133. <sup>2)</sup> J. E. MAYER und MARIA GOEPPERT-MAYER, Physic. Rev. **43** (1933) 605; vgl. auch GEIGER-SCHEEL, Handb. d. Physik, II. Aufl., Bd. 24, II. Teil, S. 742. <sup>3)</sup> J. A. WASASTJERNA, Soc. Sci. fenn. Comment. phys.-mathem. **1** (1923) 38. <sup>4)</sup> Vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. d. Miner. **15** (1931) 88. <sup>5)</sup> K. FAJANS, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 124—126.

Die Molrefraktion  $R$  eines Stoffes stellt nach der bekannten Gleichung von LORENTZ-LORENZ folgende Größe dar:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{S} = \frac{4\pi}{3} N \cdot \alpha.$$

hier bedeuten  $n$  die Lichtbrechung,  $M$  das Molekulargewicht,  $S$  das spezifische Gewicht und  $N$  die LOSCHMIDTSche Zahl (pro Mol);  $\alpha$  ist die Polarisierbarkeit des Stoffes.

Für den einfachen Fall des BOHRschen Heliummodells hat A. KRAMERS (1923)<sup>1)</sup> die Polarisierbarkeit  $\alpha$  berechnet. Er fand hierbei, daß  $\alpha$  proportional der dritten Potenz des Radius der deformierbaren Elektronenschale, also etwa umgekehrt proportional der dritten Potenz der effektiven Kernladungszahl  $Z_{\text{eff}}$  ist. Dieses Gesetz:

$$\alpha = c \cdot Z_{\text{eff}}^{-3} \quad (1)$$

gilt nach M. BORN und W. HEISENBERG (1924)<sup>2)</sup> weitgehend unabhängig von dem jeweiligen speziellen Modell sein. Diese beiden Forscher zeigten an Hand einer größeren Anzahl von Ionen, daß dieses Gesetz bei geeigneter Wahl der effektiven Kernladungswerte einwertig-negativen bis etwa zweiwertig-positiven Ionen tatsächlich recht gut erfüllt ist. Bei Ionen höherer Wertigkeit und zugleich höherer Ordnungszahl ist jedoch die Differenz zwischen den von M. BORN und W. HEISENBERG nach Gleichung (1) berechneten und den gemessenen Ionenrefraktionen beträchtlich.

Das in den letzten 20 Jahren erheblich angewachsene Zahlenmaterial über die Refraktion von Ionen gab Veranlassung, erneut nach allgemeingültigen Beziehungen zwischen der Refraktion und der Ordnungszahl bzw. dem Radius der Ionen zu suchen. Im folgenden werden zunächst wegen ihrer großen Vollständigkeit die von L. PAULING<sup>3)</sup> theoretisch berechneten Werte der Ionenrefraktionen benutzt.

Die Molrefraktion  $R$  ist ein Maß für das von den Atomen tatsächlich eingenommene Eigenvolumen. Will man einen Zusammenhang zwischen dem Radius und der Refraktion der verschiedenen Ionen suchen, so ist es zweckmäßig, statt der Volumengröße  $R$  die kubische Größe  $\sqrt[3]{R}$  zu betrachten. Die Refraktion  $R$  bezieht sich auf g-Molekül bzw. g-Atom, und zwar ausgedrückt in Kubikzentimetern. Die Ionenradien dagegen sind physikalische Größen des

<sup>1)</sup> H. A. KRAMERS, Z. Physik **13** (1923) 312.    <sup>2)</sup> M. BORN und W. HEISENBERG, Z. Physik **23** (1924) 388—416.    <sup>3)</sup> L. PAULING, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **114** (1927) 181—211.

einzelnen Atoms und werden außerdem in ÅNGSTRÖM-Einheiten ( $10^{-8}$  cm) angegeben. Wir müssen daher die Ionenrefraktion  $R$  durch Division mit der LOSCHMIDTSchen Zahl ebenfalls auf das einzelne Ion beziehen und ferner in ÅNGSTRÖM Einheiten wiedergeben. Wir vergleichen daher im folgenden die für die einzelnen Ionen gültige Größe  $\sqrt[3]{R/0.603}$  mit dem Wirkungskradius  $r$  der Ionen<sup>1)</sup>.

L. PAULING benutzte bei seiner theoretischen Berechnung der Ionenradien<sup>2)</sup> mit großem Erfolg den Begriff der univalenten Ionenradien  $r_u$ . Sie stehen nach PAULING in folgender einfacher Beziehung zu den in Wirklichkeit vorhandenen Wirkungskradien  $r_z$ :

$$r_z = r_u \cdot z^{-2/(n-1)}. \quad (2)$$

In dieser Gleichung ist  $z$  die tatsächliche Wertigkeit des betreffenden Ions (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens der Wertigkeit).  $n$  ist der BORNSche Abstoßungsexponent, der innerhalb einer Horizontalreihe des periodischen Systems eine Konstante darstellt. PAULING benutzte hierbei für  $n$  die in untenstehender Tabelle 1 in der letzten Spalte angegebenen Werte. Später haben verschiedene Forscher gezeigt, daß der von M. BORN früher für das Abstoßungspotential angenommene klassische Ausdruck auf Grund der Wellenmechanik besser durch einen anderen, komplizierteren Ausdruck zu ersetzen sei. Da sich für unsere Rechnungen hierbei kein nennenswerter Unterschied ergibt, soll im folgenden der einfachere klassische Abstoßungsexponent  $n$  von M. BORN beibehalten werden.

In einer unlängst erschienenen Arbeit habe ich gezeigt<sup>3)</sup>, daß man bei Benutzung der univalenten Ionenradien  $r_u$  zu sehr einfachen linearen Beziehungen zwischen  $1/r_u$  und der Ordnungszahl gelangt. Mit Hilfe dieser empirischen linearen Beziehungen konnten die Ionenradien nahezu sämtlicher Elemente des periodischen Systems in guter Übereinstimmung mit den Angaben anderer Forscher berechnet werden.

Eine genauere Betrachtung der von L. PAULING theoretisch berechneten Ionenrefractionen bzw. der oben erwähnten Größe  $\sqrt[3]{R/0.603}$  ergab folgende einfache empirische Beziehung zwischen der Ionenrefraktion  $R$  und dem Ionenradius  $r$ :

$$\left(\sqrt[3]{\frac{R}{0.603}}\right)^{2/3} = k \cdot r_u - k \cdot r_z \cdot z^{2/(n-1)}. \quad (3)$$

<sup>1)</sup> Hierbei wurde für die LOSCHMIDTSche Zahl der neue Wert  $0.03 \cdot 10^{23}$  eingesetzt.

<sup>2)</sup> L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 765.

<sup>3)</sup> E. KORDS, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 213—228.

In dieser Gleichung hat der Faktor  $k$  bei allen edelgasähnlichen Ionen den Wert 1'00.

In meiner oben erwähnten Arbeit über Ionenradien<sup>1)</sup> benutzte ich bei der Berechnung der Radien die in Tabelle 1 in der 2. Spalte angegebenen empirischen Werte für den Bornschen Abstoßungsexponenten  $n$ , die sich allerdings nur wenig von den von L. PAULING verwendeten  $n$ -Werten unterscheiden (Tabelle 1, letzte Spalte).

Tabelle 1. Zahlenwerte für den Bornschen Abstoßungsexponenten  $n$ .

	KORDES		PAULING
	empir.	ber.	
He-Konfiguration . . . . .	4'9	4'90	5'0
Ne-Konfiguration . . . . .	7'1	7'11	7'0
A (bzw. Cu <sup>1+</sup> )-Konfiguration . .	9'0	8'84	9'0
Kr (bzw. Ag <sup>1+</sup> )-Konfiguration. .	10'1	10'34	10'0
X (bzw. Au <sup>1+</sup> )-Konfiguration. .	11'6	11'65	12'0
Em-Konfiguration . . . . .	12'8	12'83	—

Es konnte festgestellt werden, daß die Werte des Bornschen Abstoßungsexponenten  $n$  sich recht gut nach der Gleichung:

$$n = n_{He} \cdot \nu^c$$

berechnen lassen. Hier bedeutet  $n_{He}$  den Bornschen Abstoßungsexponenten der Heliumreihe und  $\nu$  die Hauptquantenzahl der Edelgase;  $c$  ist eine allgemeine Konstante. Mit  $n_{He} = 4'90$  und  $c = 0'5375$  erhält man die in Tabelle 1 unter „ber.“ angegebenen Zahlenwerte. Die Übereinstimmung mit den empirischen Werten ist sehr gut; nur bei der A- und bei der Kr-Reihe sind geringe Abweichungen zu erkennen, die bei der Argonreihe etwas kleinere, bei der Kryptonreihe dagegen etwas größere Ionenradien ergeben würden.

Mit Gleichung (3) erhält man die in Tabelle 2 angegebenen Ionenrefraktionen. In dieser Tabelle 2 sind bei jedem Element folgende Zahlenwerte zu finden:

1. Zeile. Der mit den in Tabelle 1 angegebenen empirischen  $n$ -Werten vom Verfasser berechnete univalente Ionenradius  $r_u$ <sup>2)</sup>.
2. Zeile. Die nach Gleichung (3) mit dem zugehörigen  $r_u$ -Wert berechnete Ionenrefraktion.
3. Zeile. Ionenrefraktion, theoretisch nach L. PAULING<sup>3)</sup>.
4. Zeile. Ionenrefraktion, empirisch nach K. FAJANS und Mitarbeitern<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> E. KORDES, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 213—228. <sup>2)</sup> Vgl. E. KORDES, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 213—228. <sup>3)</sup> L. PAULING, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **114** (1927) 181—211. <sup>4)</sup> K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23** (1924) 1—46. K. FAJANS, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 103—154.



Tabelle 2. Ionenrefraktionen. ( $z$  = Wertigkeit;  $n$  = BORNScher Abstoßungsexponent;  $r_u$  = rechnerisch; P. = L. PAULING, theoretisch)

$Z$	- 4	- 3	- 2	- 1	0	+ 1	
$r_u$				<i>H</i> 1	<i>He</i> 2	<i>Li</i> 3	
$R \left\{ \begin{array}{l} \text{K.} \\ \text{P.} \\ \text{F.} \end{array} \right.$				1'80 8'48 25'65 —	0'900 0'527 0'513 0'5	0'600 0'060 0'074 —	0' 0' 0' 0'
$r_u$	<i>C</i> 6	<i>N</i> 7	<i>O</i> 8	<i>F</i> 9	<i>Ne</i> 10	<i>Na</i> 11	<i>Mg</i> 12
$R \left\{ \begin{array}{l} \text{K.} \\ \text{P.} \\ \text{F.} \end{array} \right.$	3'843 255'8 5400 —	2'375 29'3 72'6 —	1'718 6'84 9'88 6'95	1'344 2'27 2'65 2'44	1'105 0'942 0'995 1'00	0'937 0'442 0'457 0'475	0' 0' 0' 0'
$r_u$	<i>Si</i> 14	<i>P</i> 15	<i>S</i> 16	<i>Cl</i> 17	<i>A</i> 18	<i>K</i> 19	<i>Ca</i> 20
$R \left\{ \begin{array}{l} \text{K.} \\ \text{P.} \\ \text{F.} \end{array} \right.$	3'843 255'8 950 —	2'780 60'3 105 —	2'173 19'8 26'0 22'7	1'786 8'17 9'3 9'06	1'516 3'91 4'13 4'20	1'316 2'07 2'12 2'25	1' 1' 1' 1'
$r_u$						<i>Cu</i> 29	<i>Zn</i> 30
$R \left\{ \begin{array}{l} \text{K.} \\ \text{P.} \\ \text{F.} \end{array} \right.$						0'958 1'080 1'08 —	0' 0' 0' 0'
$r_u$	<i>Ge</i> 32	<i>As</i> 33	<i>Se</i> 34	<i>Br</i> 35	<i>Kr</i> 36	<i>Rb</i> 37	<i>Sr</i> 38
$R \left\{ \begin{array}{l} \text{K.} \\ \text{P.} \\ \text{F.} \end{array} \right.$	3'843 255'8 276 —	2'920 74'3 72'6 —	2'360 28'3 26'8 28'8	1'977 12'90 12'14 12'66	1'701 6'60 6'26 6'44	1'492 3'62 3'57 3'79	1' 2' 2' 2'
$r_u$						<i>Ag</i> 47	<i>Cd</i> 48
$R \left\{ \begin{array}{l} \text{K.} \\ \text{P.} \\ \text{F.} \end{array} \right.$						1'290 4'11 4'33 4'79?	1' 2' 2' 2'
$r_u$	<i>Sn</i> 50	<i>Sb</i> 51	<i>Te</i> 52	<i>J</i> 53	<i>X</i> 54	<i>Cs</i> 55	<i>Ba</i> 56
$R \left\{ \begin{array}{l} \text{K.} \\ \text{P.} \\ \text{F.} \end{array} \right.$	3'843 255'8 228 —	3'070 93'5 80'6 —	2'550 40'6 35'6 40'9	2'190 20'46 18'07 19'21	1'910 11'11 10'16 10'42	1'700 6'54 6'15 6'535	1' 4' 3' 4'
$r_u$							
$R \left\{ \begin{array}{l} \text{K.} \\ \text{P.} \\ \text{F.} \end{array} \right.$							
$r_u$						<i>Au</i> 79	<i>Hg</i> 80
$R \left\{ \begin{array}{l} \text{K.} \\ \text{P.} \\ \text{F.} \end{array} \right.$						1'354 5'21 4'75 —	1' 3' 3' 5'
$r_u$	<i>Pb</i> 82	<i>Bi</i> 83	<i>Po</i> 84	85	<i>Em</i> 86	87	<i>Ra</i> 88
$R \left\{ \begin{array}{l} \text{K.} \\ \text{P.} \\ \text{F.} \end{array} \right.$	3'843 255'8	3'155 106'0	2'676 50'2	2'320 26'5	2'050 15'16	1'840 9'34	1' 5'

berechneter univalenter Ionenradius;  $R$  = Refraktion; K. = E. KORDES, be-  
K. FAJANS, empirisch.)

+ 4	+ 5	+ 6	+ 7	+ 8			$n$
<i>C</i> 6 0'300 0'0025 0'0034 —	<i>N</i> 7 0'257 0'0013 0'0018 —	<i>O</i> 8 0'225 0'0007 — —	<i>F</i> 9 0'200 0'0004 — —				4·9
<i>Si</i> 14 0'645 0'084 0'084 (0'1)	<i>P</i> 15 0'585 0'054 0'054 —	<i>S</i> 16 0'535 0'036 0'036 —	<i>Cl</i> 17 0'491 0'025 0'025 —				7·1
<i>Ti</i> 22 0'943 0'463 0'47 —	<i>V</i> 23 0'862 0'308 0'31 —	<i>Cr</i> 24 0'794 0'213 0'22 —	<i>Mn</i> 25 0'735 0'151 0'16 —	<i>Fe</i> 26 0'685 0'109 — —	<i>Co</i> 27 — — — —	<i>Ni</i> 28 — — — —	9·0
<i>Ge</i> 32 0'744 0'345 0'36 —	<i>As</i> 33 0'692 0'251 0'26 —	<i>Se</i> 34 0'647 0'185 0'19 —	<i>Br</i> 35 0'608 0'138 0'15 —				9·0
<i>Zr</i> 40 1'093 0'90 0'95 —	<i>Nb</i> 41 1'002 0'609 0'66 —	<i>Mo</i> 42 0'926 0'427 0'48 —	<i>Ma</i> 43 0'860 0'306 — —	<i>Ru</i> 44 0'805 0'226 — —	<i>Rh</i> 45 — — — —	<i>Pd</i> 46 — — — —	10·1
<i>Sn</i> 50 0'982 1'207 1'26 —	<i>Sb</i> 51 0'906 0'840 0'91 —	<i>Te</i> 52 0'844 0'610 0'66 —	<i>J</i> 53 0'790 0'452 0'49 —				10·1
<i>Ce</i> 58 1'271 1'77 1'86 —							11·6
<i>Hf</i> 72 1'017 0'927	<i>Ta</i> 73 0'945 0'465	<i>W</i> 74 0'898 0'371	<i>Re</i> 75 0'842 0'277	<i>Os</i> 76 0'796 0'215	<i>Ir</i> 77 — —	<i>Pt</i> 78 — —	11·6
<i>Pb</i> 82 1'070 1'777 1'56 —	<i>Bi</i> 83 1'000 1'312 1'15 —	<i>Po</i> 84 0'937 0'977 — —	85 0'883 0,747 — —				11·6
<i>Th</i> 90 1'400 2'73	<i>Pa</i> 91 1'299 1'94	<i>U</i> 92 1'209 1'41					12·8

Vergleicht man bei den edelgasähnlichen Ionen die von mir nach Gleichung (3) berechneten Ionenrefraktionen mit den von L. PAULING abgeleiteten oder von K. FAJANS und Mitarbeitern gemessenen Werten, so findet man, soweit Vergleichswerte vorhanden sind, über das ganze periodische System praktisch Übereinstimmung. Große Unterschiede zwischen den von mir berechneten und den von PAULING abgeleiteten Refraktionswerten sind nur bei folgenden Anionen zu verzeichnen:  $H^{1-}$ ,  $N^{3-}$ ,  $C^{4-}$ ,  $P^{3-}$  und  $Si^{4-}$ . Da von  $H^{1-}$  und sämtlichen drei- und vierwertig negativen Atomen kaum jemals Ionen ohne sehr erhebliche Polarisierung bzw. Deformation vorkommen dürften (soweit sie überhaupt noch in Ionenform auftreten), so sind die berechneten Refraktionen dieser Anionen nicht an experimentellen Werten überprüfbar und außerdem praktisch ohne tatsächliche Bedeutung. Wichtig sind dagegen die Refraktionswerte beginnend mit den zweiwertigen Anionen. Die hier zu beobachtenden Unterschiede bei den Angaben der Refraktion eines Elements sind weitaus bei der Mehrzahl der edelgasähnlichen Ionen nur unbedeutend. Hierbei dürften nach den bisherigen experimentellen Erfahrungen die von L. PAULING abgeleiteten Refraktionswerte von  $O^{2-}$  und von  $S^{2-}$  offenbar merklich zu hoch sein. Die von mir berechneten Refraktionen dieser beiden Ionen passen dagegen gut zu den entsprechenden Angaben von K. FAJANS.

Bei den Ionen  $Cp^{3+}$  bis  $Os^{8+}$  und bei der Emanationsreihe fehlen leider zum Vergleich von anderen Forschern ermittelte Refraktionswerte.

Die bisher in der Literatur vorliegenden Angaben über die Refraktion der edelgasunähnlichen Ionen sind noch recht widerspruchsvoll. L. PAULING hat allerdings in Analogie zu den anderen Elementen auch für die edelgasunähnlichen Ionen Refraktionswerte theoretisch abgeleitet. K. FAJANS hat jedoch gegen die Gültigkeit dieser Refraktionswerte Bedenken geäußert<sup>1)</sup>. Wirklich einwandfreie experimentelle Angaben über die Refraktion freier edelgasunähnlicher Ionen voller Wertigkeit sind meines Erachtens noch nicht vorhanden, wenn man von den noch recht unsicheren experimentellen Refraktionswerten für  $Zn^{2+}$ ,  $Ag^{1+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $In^{3+}$  und  $Hg^{2+2)}$  absieht. Hierbei stimmen die experimentellen Refraktionswerte von

<sup>1)</sup> K. FAJANS, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 132.      <sup>2)</sup> K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik **23** (1924) 34.      K. FAJANS, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 132.

$1g^{1+}$  und  $Cd^{2+}$  recht gut mit den von PAULING abgeleiteten überein; die für  $Zn^{2+}$  und  $In^{3+}$  gefundenen Refraktionen sind dagegen etwas niedriger, die für  $Hg^{2+}$  gefundene deutlich höher als die von PAULING angegebenen Werte.

Trotz dieser erheblichen Unsicherheit wurde doch der Versuch unternommen, auch bei den edelgasunähnlichen Ionen einen Zusammenhang zwischen Ionenrefraktion und Ionenradius zu finden. Die Ionenradien der edelgasunähnlichen Elemente sind zum großen Teil recht gut bekannt. Die von mir in der oben zitierten Arbeit berechneten Ionenradien dieser Elemente stimmen mit dem empirischen, größtenteils von V. M. GOLDSCHMIDT ermittelten, und mit denen von L. PAULING abgeleiteten Radien genügend überein. Bei den edelgasunähnlichen Ionen konnte festgestellt werden, daß der Zusammenhang zwischen Ionenrefraktion und Ionenradius bei Benutzung der PAULINGschen Refraktionswerte innerhalb der hier zu erwartenden Streuung sich recht gut wiedergeben läßt, wenn man in obiger Gleichung (3) dem Faktor  $k$  als Mittelwert die Größe 1·19 zuerteilt. Die mit Gleichung (3) und  $k=1·19$  berechneten Refraktionswerte der edelgasunähnlichen Ionen sind in Tabelle 3 angegeben. Die hierbei für den BORNSchen Abstoßungsexponenten  $n$  eingesetzten Zahlenwerte sind aus Tabelle 1 (2. Spalte) zu entnehmen.

Überblickt man nochmals Tabelle 3, so kann man zusammenfassend feststellen, daß die empirische Gleichung (3) den Zusammenhang zwischen der Ionenrefraktion und dem Ionenradius gut wiedergibt. Hierbei ist zu beachten, daß die benutzten Ionenradien sich, genau genommen, auf den kristallisierten Zustand und nur auf Kristallgitter vom Typus Steinsalz mit der Koordinationszahl sechs, die Refraktionsangaben sich dagegen auf freie undeformierte Ionen beziehen. Ferner müßte theoretisch eigentlich stets die auf unendlich lange Wellen bezogene Refraktion der Ionen herangezogen werden; da jedoch der Ionenradius in die Gleichung (3) mit der 5. Potenz eingeht, so ist die Berechnung des Ionenradius aus der Refraktion meist nur sehr wenig von der benutzten Wellenlänge abhängig. Solange nur die Effekte erster Ordnung berücksichtigt werden, ist hier, wie in der II. Mitteilung gezeigt werden wird, eine Korrektur für einen anderen Aggregatzustand, eine andere Gitterstruktur oder für die Wellenlänge zunächst in den meisten Fällen nicht erforderlich.

Entsprechend der Ableitung beziehen sich die in Tabelle 3 enthaltenen Radien- und Refraktionswerte zunächst nur auf diejenige Wertigkeit, die dem Element an dem betreffenden Platz des periodischen Systems normalerweise zukommt.

Aus Gleichung (3) und den in der zitierten früheren Arbeit<sup>1</sup> mitgeteilten linearen Beziehungen zwischen  $1/r_{\infty}$  und der Ordnungszahl folgt übrigens, daß die  $1/R^2$ -Werte der Ionen in Abhängigkeit von der Ordnungszahl oder von der Wertigkeit der Elemente für jede Horizontalreihe der Tabelle 2 eine Gerade ergeben. Die Differenzen zwischen den  $1/R^2$ -Werten benachbarter Elemente sind daher innerhalb ein und derselben Horizontalreihe konstant. Diese Konstanz der  $1/R^2$ -Differenzen ist auch bei den von FAJANS empirisch ermittelten Refraktionen der Ne- und der A-Reihe sehr gut bei der Kr- und der X-Reihe angenähert erfüllt.

Aus dem bisher Mitgeteilten ergibt sich die Möglichkeit, die Wirkungsradien aus ihrer gemessenen Refraktion zu berechnen. In Tabelle 3 sind in der 3. Spalte die nach Gleichung (3) aus den gemessenen Refraktionen der freien Ionen berechneten Wirkungsradien angegeben. Daneben sind in den nachfolgenden Spalten die auf andere Weise ermittelten Ionenradien zum Vergleich zusammengestellt. Wie man aus Tabelle 3 entnehmen kann, liefern die bisher mit der D-Linie gemessenen Ionenrefraktionen vermittels Gleichung (3) Radienwerte, die durchaus zu den auf andere Weise erhaltenen Ionenradien passen. Bei den edelgasunähnlichen Ionen  $Ag^{1+}$  und  $Hg^{2+}$  sind die Abweichungen infolge der erheblich unsicheren Refraktionsangaben etwas größer. Die in Tabelle 4 angeführten Zahlenwerte zeigen, daß Gleichung (3) offenbar nicht nur bei den höchstwertigen Ionen der Elemente anwendbar ist, sondern ebenso auch bei niedrigeren Wertigkeitsstufen der Ionen ihre Gültigkeit behält. Hierbei wurden auch die Ionen  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  und  $Ni^{2+}$  als edelgasunähnliche Ionen behandelt; bei diesen Ionen mußte daher bei der Berechnung in Gleichung (3)  $k=1.19$  angenommen werden. Da jedoch z. B. von anderen niedrigerwertigen freien Ionen noch keine sicheren Refraktionswerte bekannt sind, kann über die Anwendbarkeit der Gleichung (3) auf derartige Ionen noch nichts Abschließendes gesagt werden. Der über die Ionenrefraktion berechnete Radius von  $Pb^{2+}$  ist nur wenig größer als der von V. M. GOLDSCHMIDT gefundene. Zugleich stimmt er sowohl bei GOLDSCHMIDT als auch bei der optischen

<sup>1</sup>) E. KORDES, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 213—228.



Berechnung mit dem zugehörigen Ionenradius von  $O^{2-}$  praktisch überein:

	Ionenradius	
	$O^{2-}$	$Pb^{2+}$
V. M. GOLDSCHMIDT, empirisch	1·32 Å	1·32 Å
E. KORDES, optisch berechnet	1·37 Å	1·35 Å

Tabelle 3. (K. = KORDES; P. = PAULING; G. = V. M. GOLDSCHMIDT.)

	<i>R</i> gefunden <sup>1)</sup>	Ionenradius in Å			
		optisch K.	berechnet K.	theoretisch P.	empirisch G.
$O^{2-}$	6·95	1·370	1·366	1·40	1·32
$F^{1-}$	2·44	1·365	1·344	1·36	1·33
$Na^{1+}$	0·475	0·945	0·937	0·95	0·98
$Mg^{2+}$	0·261	0·660	0·648	0·65	0·78
$Al^{3+}$	(0·17)	0·526	0·502	0·50	0·57
$Si^{4+}$	(0·1?)	0·425	0·410	0·41	0·39
$S^{2-}$	22·7	1·881	1·828	1·84	1·74
$Cl^{1-}$	9·06	1·827	1·786	1·81	1·81
$K^{1+}$	2·25	1·340	1·316	1·33	1·33
$Ca^{2+}$	1·40	1·013	0·977	0·98	1·06
$Se^{2-}$	28·8	2·026	2·020	1·98	1·91
$Br^{1-}$	12·66	1·969	1·977	1·95	1·96
$Rb^{1+}$	3·79	1·505	1·492	1·48	1·49
$Sr^{2+}$	2·579	1·184	1·140	1·13	1·27
$Te^{2-}$	40·9	2·237	2·236	2·21	(2·11)
$J^{1-}$	19·21	2·158	2·190	2·16	2·20
$Cs^{1+}$	6·535	1·699	1·700	1·69	1·65
$Ba^{2+}$	4·73	1·386	1·339	1·35	1·43
$Ag^{1+}$	4·79?	1·331	1·290	1·26	1·13
$Cd^{2+}$	2·44?	0·984	1·004	0·97	1·03
$Hg^{2+}$	5·60?	1·209	1·09	1·10	1·12

Tabelle 4. Kationen mit unvollständiger Ladung.  
(K. = KORDES; G. = V. M. GOLDSCHMIDT; P. = PAULING.)

	<i>R</i> gefunden	Ionenradius in Å		
		optisch K.	empirisch G. <sup>5)</sup>	empirisch P. <sup>5)</sup>
$Mn^{2+}$	1·37 <sup>2)</sup>	0·850	0·91	0·80
$Fe^{2+}$	1·22 <sup>2)</sup>	0·826	0·83	0·75
$Co^{2+}$	1·28 <sup>2)</sup>	0·835	0·82	0·72
$Ni^{2+}$	0·67 <sup>2)</sup>	0·723	0·78	0·69
$Pb^{2+}$ {	9·13 <sup>3)</sup>	1·347	1·32	1·27
	9·38 <sup>4)</sup>	1·355		

1) Nach K. FAJANS und Mitarbeitern, loc. cit.; Werte in Klammern oder mit Fragezeichen sehr unsicher. 2) Refraktion der Ionen in wässriger Lösung nach K. FAJANS und G. JOOS, Z. Physik 23 (1924) 20. 3) E. KORDES, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939) 27. 4) P. WULFF und A. KING, Z. Kristallogr. 87 (1934) 83. 5) Vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Miner. 15 (1931) 88.

Aus den in Tabellen 3 und 4 angeführten Ionen kann man bereits deutlich erkennen, daß die Berechnung der Ionenradien auch bei der Verwendung der auf die  $D$ -Linie bezogenen Refraktion zu genügender Übereinstimmung mit den bekannten Radienwerten führt. Diese Tatsache erleichtert in hohem Maße die Ermittlung von Ionenradien bzw. Atomabständen aus der Lichtbrechung.

In der demnächst folgenden II. Mitteilung soll die Nutzanwendung der hier erörterten Beziehungen auf die Bestimmung von Atomabständen näher behandelt werden.

Leipzig, 12. Juli 1939.

# Über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der chromophoren Gruppen Vinylen ( $-CH=CH-$ ) und Divinylen ( $-CH=CH-CH=CH-$ ).

(Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. I.)

Von

Eduard Hertel und Herta Lührmann.

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 7. 39.)

1. Unter Zuhilfenahme von reaktionskinetischen Messungen und Erfahrungen früherer Untersuchungen gelingt es, die Absorptionsspektren von Stilben, Diphenylbutadien und ihren Substitutionsderivaten vollständig zu analysieren, d. h. die Gesamtabsorption in einzelne Absorptionsgebiete aufzulösen, die den Chromophoren eindeutig zugeordnet werden können.
2. Die von Styryl und Byryl hervorgerufene innere Feldwirkung liegt zwischen Wasserstoff und Halogen. Daraus ist zu schließen, daß auch ihre variierende Wirksamkeit gering ist.
3. Die Fähigkeit der Vinyl- und Divinylengruppen innere Feldwirkungen übertragen ist sehr gering.
4. Für Vinyl- und Divinyl- ist eine Gruppe von zwei Absorptionsgebieten charakteristisch, die bei allen Stilben- und Diphenylbutadienderivaten wiederkehrt.
5. Durch Einführung von Substituenten in die Benzolkerne erleiden die Absorptionsgebiete der Gruppen Veränderungen.
6. Hinsichtlich der chromatorischen Wirksamkeit auf das langwellige Absorptionsgebiet der Vinylengruppe ordnen sich die Variatoren in der Reihenfolge:  $H$ ,  $OCH_3$ ,  $N(CH_3)_2$ ,  $NO_2$ .
7. Der Übergang des Sauerstoffatoms der Hydroxylgruppe im *p*-Nitro-*p*-Stilben in den ionoiden Zustand hat nur zur Folge, daß sich die Absorptionsgebiete nach Rot verschieben, gibt aber nicht Veranlassung zum Auftreten eines neuen Absorptionsgebietes. Das koordinativ ungesättigte einfach negativ geladene Sauerstoffion ist kein Chromophor.
8. Substituenten wie Nitrogruppe und Dimethylaminogruppe rufen von der *para*-Stellung aus in der Vinylengruppe ein Dipolmoment hervor. Die Größe dieses Dipolmoments ist aber nicht allein maßgebend für die Verschiebung der Absorptionsgebiete, da auch bei symmetrischer Substitution erhebliche Verschiebungen auftreten. Die Verhältnisse liegen viel komplizierter als eine einfache elektrostatische Theorie zu deuten vermöchte.
9. Zu den Theorien über innermolekularionide Farbstoffe und amphotere Mesochrome wird kritisch Stellung genommen.

Die vorliegende Arbeit ist die erste in einer Reihe von Experimentaluntersuchungen, die zum Ziel haben, die Farbigkeit organischer Verbindungen im Einklang mit den anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Moleküle zu deuten. Das experimentell gewonnene Absorptionsspektrum einer Verbindung wird analysiert, indem zunächst die Überlagerung der Absorptionen der verschiedenen im Molekül vorhandenen Chromophore entwirrt wird. Bei dieser Arbeit leisten reaktionskinetische Untersuchungen und Gleichgewichtsmessungen nützliche Dienste. Nachdem das Spektrum in eine Reihe von Absorptionskurven aufgelöst ist, wird jede Kurve ihrem Chromophor zugeordnet, endlich der Einfluß von Veränderungen im Molekül (Einführung bzw. Wechsel von Substituenten, Übergang von Substituenten aus dem unpolaren in den ionoiden Zustand usw.) auf die Chromophore im Zusammenhang mit den Verschiebungen in der elektrischen Ladungsverteilung (Dipolmoment) diskutiert. Es wurde Wert darauf gelegt, daß die Diskussion auf breiter systematischer Grundlage geführt wurde. Alle experimentellen Daten wurden unter vergleichbaren Bedingungen ermittelt. Werte, die sich in der Literatur bereits vorfanden, wurden neu bestimmt, damit sie unter den gleichen Bedingungen stehen wie die von uns erstmalig bestimmten Größen.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, für die Diskussion der Farbeigenschaften die in der Chemie der Farbstoffe gebräuchlichen Begriffe einer gründlichen Revision zu unterziehen. Hierbei mußte im Auge behalten werden, daß die allgemein zu verwendenden Begriffe nicht nur für einige technische Farbstoffe praktisch brauchbar sind, sondern physikalisch sinnvoll und für alle Stoffe anwendbar definiert werden.

Wir übernehmen den Begriff „Chromophor“ und fassen ihn folgendermaßen auf: Im engeren Sinn ist der Chromophor das Elektron, das unter Aufnahme eines Lichtquants auf ein höheres Energieniveau übergeht und dadurch zur Lichtabsorption Veranlassung gibt. Wir nehmen aber keinen Anstoß an einer — dem Chemiker wohl sympathischeren — Erweiterung des Chromophorbegriffes, die darin besteht, daß als Chromophor dasjenige Atom oder die Atomgruppe verstanden wird, deren Elektronenwolke das absorbierende Elektron angehört. Ein „eiatomiger Chromophor“ wäre demnach ein Atom, in dessen Elektronenhülle sich ein Elektron befindet, das ohne an einer Bindung mit einem anderen Atom teilzuhaben, die Lichtabsorption besorgt. Für einen „zweiatomigen Chromophor“ wäre ein

lichtabsorbierendes Valenzelektron charakteristisch, das den Elektronenhüllen zweier Atome gemeinsam angehört, also als Bindungselektron fungiert. Atomgruppen mit gemeinsamen lichtabsorbierenden Valenzelektronen bezeichnen wir auch als „chromophore Gruppen“.

Unter „chromophoren Eigenschaften“ eines Atoms oder einer Gruppe verstehen wir:

1. Lage, Zahl, Ausdehnung und Wirksamkeit der Absorptionsgebiete des Chromophors.

2. Veränderlichkeit der Absorptionsgebiete infolge von Veränderungen am Molekül (Substituenten, Lösungsgeossen, Lösungsmittel usw.) (Chromovariabilität).

Die Begriffe „Auxochrome“, „Antiauxochrome“ und „amphotere Auxochrome“ verwenden wir nicht, da sie — trotz ihrer allgemeinen gebräuchlichkeit — nicht physikalisch einwandfrei definiert sind. Wir vermeiden auch Ausdrücke wie „bathochrom“ und „hypsochrom“, weil sie sich im allgemeinen Sprachgebrauch zu sehr auf visuelle Einwirkungen beziehen.

Hingegen erscheint es uns zweckmäßig, den Begriff der „variablen Wirksamkeit“ einzuführen. Wir verstehen darunter die Fähigkeit eines Gebildes (Atom, Ion, Atomgruppe, Kern usw.), die Absorption eines Chromophors zu ändern. Da die Veränderung im allgemeinen nicht nur die Lage, sondern auch die Form der Absorptionsgebiete betrifft, verwenden wir daneben den engeren Begriff der „chromolatorischen Wirksamkeit“ und verstehen darunter die Fähigkeit, die Lage maximaler Absorption zu verschieben. Dies möge ein Beispiel erläutern. Stilben hat ein von 29000 bis 40000  $\text{cm}^{-1}$  reichendes Absorptionsgebiet mit  $\epsilon_{\text{max}}$  bei 33000  $\text{cm}^{-1}$ . Durch para-ständige Substituenten wird dieses Absorptionsgebiet verändert, wie aus Tabelle 4 hervorgeht. Die Verschiebung nimmt in der Reihenfolge  $\text{CH}_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{NO}_2$  zu, wir sagen daher, die „chromolatorische Wirksamkeit“ der Substituenten nehme in dieser Reihenfolge zu.

Schon hier sei auf folgende Erfahrung hingewiesen: ein Substituent, der eine geringe innere Feldwirkung hervorruft und infolgedessen die Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen nur wenig beeinflusst, hat im allgemeinen auch nur geringe „variochrome Wirksamkeit“. Hingegen gehen „variochrome Wirksamkeit“ auf Chromophore und innere Feldwirkung und funktionelle Gruppen durchaus nicht symmetrisch. Hierüber wird in der folgenden Arbeit ausführlich berichtet werden.



### Gang der Analyse der Absorptionsspektren von Stilben, Diphenylbutadien und ihren Substitutionsderivaten.

1. Die Spektren der genannten Stoffe wurden in absolutem Äthylalkohol als Lösungsmittel mit dem Spektrographen für Chemiker von Zeiß photographisch aufgenommen. Nach Möglichkeit wurde mit  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  mol. Lösungen gearbeitet, jedoch gestattete die geringe Löslichkeit einiger Stoffe nicht den Ansatz der konzentrierteren Lösungen. Die Schichtdicken wurden im Baly-Rohr in geometrischer Progression geändert. Jede Aufnahme wurde durch eine Serie von Eichspektren ergänzt, die mittels rotierenden Sektors gewonnen wurden. Ultravioletttaufnahmen mit Wolfram-Funken (auch Eisenbogen) und Cornu-Prisma auf Agfa-Normalplatten. Aufnahmen im Sichtbaren mit Wolfram-Punktlichtlampe und Gitterkopie auf Agfa-Isochrom bzw. Agfa-Isopan. Auswertung der Aufnahmen durch Intensitätsvergleich mittels Spektrenprojektor von Zeiß.

2. Die erhaltenen Werte für die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon = \frac{\log^{10} J_0}{c \cdot d} J_d$  wurden als Funktion der Wellenzahl auf Millimeterpapier dargestellt. Die allgemein übliche Darstellung der Absorptionskurven mit logarithmischer Ordinate lehnen wir ab, da sie physikalisch sinnlos ist, nur zu Trugschlüssen geführt hat und für die Analyse denkbar ungeeignet ist.

3. Durch reaktionskinetische Messungen wurde festgestellt, wie groß die innere Feldwirkung der Styrylgruppe und der Phenylbutadienylgruppe (genannt Byryl) und ihrer Substitutionsderivate auf funktionelle Gruppen ist, um aus den erhaltenen Werten auf die variochrome Wirksamkeit der Gruppen schließen zu können.

4. Die auf Grund der Spektren von Dimethylanilin, Nitrobenzol, Anisol, Phenol, *N* $\alpha$ -phenolat usw. einerseits und der variochromen Wirksamkeit der unter 3. genannten Gruppen andererseits anzunehmenden Absorptionskurven für die chromophore Wirksamkeit der substituierten Phenylreste wurden in das Absorptionsdiagramm der zu analysierenden Substanz eingetragen und von der Kurve der Polyenderivate abgezogen. Die Differenzkurve ist das Absorptionsbild der chromophoren Vinyl- und Divinylengruppen.

5. Die in einem solchen Absorptionsbild auftretenden Minima werden aufgefaßt als die Folge von Überlagerungen zweier Absorptionsgebiete. In solchen Fällen wird die im Bild zum Ausdruck

ommende Gesamtabsorption auf die beiden sich überlagernden Absorptionsgebiete sinngemäß aufgeteilt.

Charakteristisch für alle von uns für einzelne Absorptionsgebiete erhaltene Absorptionskurven ist, daß sie typische Verteilungskurven sind. Von einem Absorptionsmaximum fällt die Absorption nach beiden Seiten mehr oder weniger symmetrisch ab und nähert sich asymptotisch dem Wert Null. Den Bereich zwischen den beiden praktisch begrenzenden Nullstellen nennen wir den Absorptionsbereich. Die Fläche, die von der Absorptionskurve und der Abszisse begrenzt wird, nennen wir das Absorptionsgebiet.

6. Nachdem das Spektrum durchanalysiert ist, erhält jedes Absorptionsgebiet eine Bezeichnung. Hierbei werden Absorptionsgebiete, die dem gleichen Chromophor zugehören, mit gleichen Buchstaben bezeichnet und in der Reihenfolge zunehmender Wellenzahlen nummeriert. ( $V_1$  = langwelliges Absorptionsgebiet der Vinylengruppe,  $V_2$  = zweites Absorptionsgebiet der Aminophenylgruppe usw.) Jedes Absorptionsgebiet wird charakterisiert:

- a) durch die Lage seines Absorptionsmaximums  $\nu_{\max}$ ,
- b) den Wert des maximalen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{\max}$ ,
- c) das Integral  $W = \int \epsilon \cdot d\nu$ , von uns als die „Wertzahl“ bezeichnet und
- d) die Halbwertsbreite  $H$  der Absorptionskurve.

### Die innere Feldwirkung.

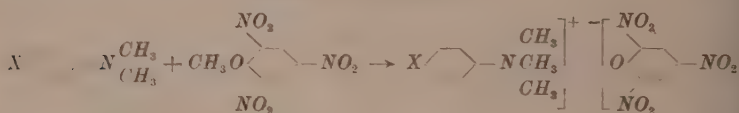
Die innere Feldwirkung des Styryl- bzw. Byrylrestes auf den Benzolkern wurde ermittelt durch Messung der Einwirkung dieser Reste als para-ständige Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit einer funktionellen Gruppe.

E. HERTEL und J. DRESSEL<sup>1)</sup> führten eine Untersuchung durch, nach der sich die Reaktionsfähigkeit der Dimethylaminogruppe im N,N-Dimethylanilin und seinen Substitutionsderivaten sehr gut charakterisieren läßt durch Verfolgen des Reaktionsablaufes der Addition von 2,4,6-Trinitroanisol an die Dimethylaminoverbindungen, wobei die Methylgruppe des Trinitroanisols in die vierte Koordinationsstelle des Aminostickstoffatoms eintritt. Dadurch entsteht ein quaternäres Ammoniumpikrat, das in der Lösung elektrolytisch dissoziiert, so daß die Leitfähigkeit der Lösung als Maß für den Reaktionsablauf benutzt

<sup>1)</sup> E. HERTEL und J. DRESSEL, Z. physik. Chem. (B) **23** (1933) 281; **29** (1935) 178.

werden kann. Die Reaktion verläuft in homogener Phase und ist wenig empfindlich gegenüber katalytischen Störungen. Das Gesetz für den bimolekularen Reaktionsablauf ist über ein großes Konzentrationsintervall (0·1 norm. bis 0·001 norm.) streng erfüllt. Die in Tabelle 1 dargestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß Styryl hinsichtlich seiner inneren Feldwirkung zwischen Halogen (*Br*) und Wasserstoff einzureihen ist, es wirkt schwach halogenartig.

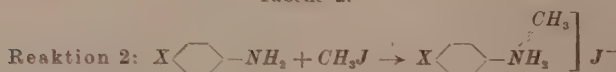
Tabelle 1. Reaktion 1:

in Aceton. *t* in Stunden.

<i>X</i>	<i>Br</i>	<i>C</i> <sub>6</sub> <i>H</i> <sub>5</sub> <i>CH=CH—</i>	<i>H</i>
<i>k</i> <sub>25</sub>	0·010	0·016	0·0424
<i>k</i> <sub>35</sub>	0·025	0·042	0·108

Eine zweite Versuchsreihe, die die Anlagerung von Jodmethyl an Anilinderivate zum Gegenstand hatte, führte zu analogen Resultaten. Der Reaktionsablauf wurde hierbei mittels elektrometrischer Titration des ionid werdenden Jods verfolgt.

Tabelle 2.

in Aceton, bei 50°. *t* in Minuten.

<i>X</i>	<i>Br</i>	<i>C</i> <sub>6</sub> <i>H</i> <sub>5</sub> — <i>CH=CH—</i>	<i>H</i>
<i>k</i> <sub>50</sub>	0·007	0·019	0·024

Das Styryl steht auch hier zwischen *Br* und *H*, wenn sich auch das Verhältnis *k*<sub>*Br*</sub>:*k*<sub>*sty*</sub>:*k*<sub>*H*</sub> etwas verschoben hat.

Das Byryl unterscheidet sich vom Styryl hinsichtlich seiner inneren Feldwirkung nur sehr wenig. Die nach der ersten Methode ermittelten Werte für die Reaktionsgeschwindigkeiten bei 45° in Aceton finden sich in Tabelle 3. Der Effekt dürfte außerhalb der Fehlergrenzen liegen, so daß die konjugierte Doppelbindung (*k*<sub>45</sub>=0·10) etwas stärker halogenartig wirkt als die einfache (*k*<sub>45</sub>=0·12).

### Die Weiterleitung innerer Feldwirkungen von Substituenten durch ungesättigte Ketten.

Über die inneren Feldwirkungen, die Substituenten (Variatoren) durch Benzolkern auf funktionelle Gruppen (Funktionare) auszuüben ermöglichen, sind wir gut orientiert. Erst vor kurzem konnten wir<sup>1)</sup> an bemerkenswerten Antiparallelismus zwischen der Wirkung von Variatoren auf die Fähigkeit der Dimethylaminogruppe, eine weitere Methoxygruppe aufzunehmen, und die Fähigkeit der Methoxygruppe, ihre Methylgruppe abzugeben, experimentell nachweisen. Nach unseren Erfahrungen lassen sich die Substituenten hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur inneren Feldwirkung in eine bestimmte Reihenfolge inordnen — ähnlich der Spannungsreihe der Metalle. Diese Tatsache dürfte immer dann in Erscheinung treten, wenn die Einwirkung auf funktionelle Gruppen studiert wird, die einfachen und in ihrem Reaktionsmechanismus eindeutigen Reaktionen unterworfen werden (Bildung oder Lösung einer Bindung an der funktionellen Gruppe).

Nach unseren Messungen sieht die Reihenfolge folgendermaßen aus: Nitro-, Cyan-, Benzolazo-, Halogen-, Styryl-, Wasserstoff-, Methyl-, Methoxy-, Dimethylamino-.

Die Fähigkeit des Benzolkernes, innere Feldwirkungen aufzunehmen und auf Funktionare zu übertragen, ist außerordentlich groß, schon bei Naphthalin kommen wir zu größenordnungsmäßig kleineren Werten, sobald Variator und Funktionar nicht im gleichen Kern stehen (hierüber wird in Kürze berichtet werden). Die Fähigkeit der Kernsysteme von Stilben und Diphenylbutadien, innere Feldwirkungen von para-ständigen Variatoren auf para-ständige Funktionare zu übertragen ist außerordentlich gering. Hierüber belehrt Tabelle 3.

Tabelle 3.  $k_{45}$  für Reaktion 1 in Aceton.  $t$  in Stunden.

	$X = H$	$X = NO_2$
$X \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} N \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$	0·27	0·00024
$X \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} CH = CH \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} N \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$	0·12	0·065
$X \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} CH = CH \text{---} CH = CH \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} N \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$	0·10	0·085

<sup>1)</sup> E. HERTEL und H. LÜHRMANN, Z. Elektrochem. **45** (1939) 405.

Die Nitrogruppe, die in die para-Stellung des Dimethylanilins eingeführt, die Reaktionsfähigkeit der Dimethylaminogruppe auf den tausendsten Teil herabgesetzt, wirkt von der  $p'$ -Stellung des Stilbens aus nur etwa auf die Hälfte reduzierend, und durch das Diphenylbutadien macht die Wirkung nur 15% aus. Die Wirkung eines schwachen Variators, wie etwa der Methylgruppe, von  $p$  zu  $p'$  liegt innerhalb der Fehlergrenzen des Experimentes.

### Analyse der Spektren.

Die Analyse der Spektren geht von zwei Grundannahmen aus:

1. Das Absorptionsvermögen ist eine additive Eigenschaft, d. h., die Absorptionen der einzelnen Chromophore im Molekül addieren sich. Für jede Schwingungszahl gilt:

$$dI = dI_1 + dI_2 + \cdots \quad dI_n = -I \cdot c \cdot dx \cdot (\kappa_1 + \kappa_2 + \cdots \kappa_n),$$

wenn die betreffende Lichtart von  $n$  Chromophoren mit den Absorptionskoeffizienten  $\kappa_1, \kappa_2, \cdots \kappa_n$  absorbiert wird. Für den von uns verwandten Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  (auf Grund dekadischer Logarithmen) gilt das Additivitätsprinzip gleichermaßen.

2. Variatoren, die geringe innere Feldwirkung ausüben, wirken auch schwach variochrom. Dieser Satz gründet sich auf eine große experimentelle Erfahrung. Die Halogene und die Methylgruppe wirken als Variatoren und Variochrome in allen bisher untersuchten Fällen schwach.

Da Styryl und Byryl in der Variatorenreihe zwischen Halogen und Wasserstoff stehen, kann mit großer Sicherheit angenommen werden, daß ihre variochrome Wirkung gering, geringer als die der Halogene ist. Da ein para-ständiges Chloratom nach K. L. WOLF und W. HEROLD<sup>1)</sup> auf die Absorption des Nitrobenzols eine außerordentlich kleine Einwirkung hat, sind wir berechtigt, die variochrome Wirkung von para-ständigem Styryl, Byryl,  $p$ -Dimethylaminostyryl und  $p$ -Dimethylaminobyryl auf die Absorption des Nitrobenzols praktisch zu vernachlässigen. Etwas empfindlicher gegen variochrome Einflüsse sind Anilin (Dimethylanilin) und Phenol (Phenolat, Anisol). Hier wirken die Halogene nicht mehr vernachlässigbar verschiebend (zu längeren Wellen) auf die Absorption, so daß auch für die Wirkung von Styryl und Byryl als  $p'$ -Variochrome eine geringe Veränderung der Absorption des Anilin- bzw. Phenol-

<sup>1)</sup> K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 201.



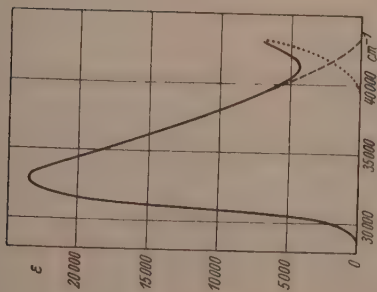


Fig. 1.

— Absorptionskurve von Stilben in Alkohol (exp.).  
 - - - - - erstes Absorptionsgebiet der Vinylengruppe.  
 ..... zweites Absorptionsgebiet der Vinylengruppe.

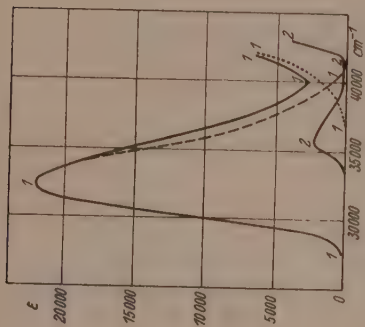


Fig. 2.

1 — 1 Absorptionskurve von *p*-Methoxystilben in Alkohol (exp.).  
 1 — - - - 1 erstes Absorptionsgebiet der Vinylengruppe.  
 1 ..... 1 zweites Absorptionsgebiet der Vinylengruppe.  
 2 — 2 Absorptionskurve des Anisols (exp.).

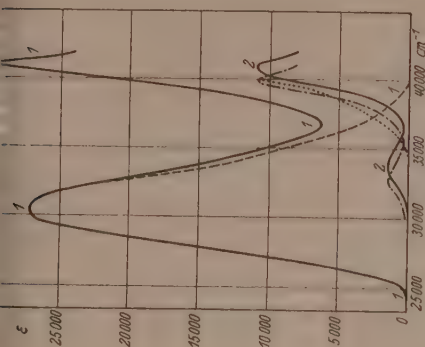


Fig. 3.

1 — 1 Absorptionskurve von *p*-Dimethylaminostilben in Alkohol (exp.).  
 1 - - - - 1 erstes Absorptionsgebiet der Vinylengruppe.  
 1 ..... 1 zweites Absorptionsgebiet der Vinylengruppe.  
 2 — 2 Absorptionskurve des Dimethylanilins (exp.).  
 - - - - - Absorptionskurve des Dimethylanilins (verschoben).

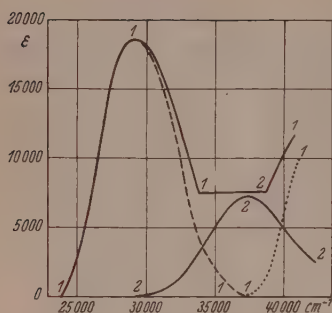


Fig. 4.

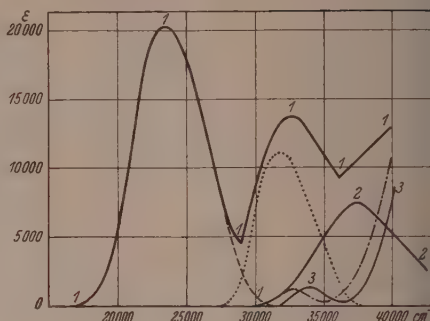


Fig. 5.

Fig. 4.

- 1 ——— 1 Absorptionskurve des *p*-Nitrostilbens in Alkohol (exp.).  
 1 ——— 1 erstes Absorptionsgebiet der Vinylengruppe.  
 1 ····· 1 zweites Absorptionsgebiet der Vinylengruppe.  
 2 ——— 2 Absorptionskurve der Nitrophenylgruppe.

Fig. 5.

- 1 ——— 1 Absorptionskurve des *p*-Nitro-*p'*-dimethylaminostilbens in Alkohol (exp.).  
 1 ——— 1 erstes Absorptionsgebiet der Vinylengruppe.  
 ····· zweites Absorptionsgebiet der Vinylengruppe.  
 2 ——— 2 Absorptionskurve der Nitrophenylengruppe.  
 3 ——— 3 Absorptionskurve der Dimethylaminophenylgruppe.  
 - - - - Absorptionskurve der Dimethylaminophenylgruppe (verschoben).

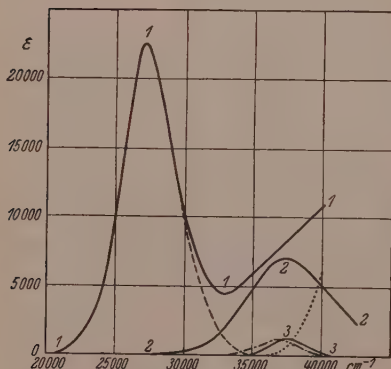


Fig. 6.

- 1 ——— 1 Absorptionskurve von *p*-Nitro-*p'*-oxystilben in Alkohol (exp.).  
 1 ——— 1 erstes Absorptionsgebiet der Vinylengruppe.  
 ····· zweites Absorptionsgebiet der Vinylengruppe.  
 2 ——— 2 Absorptionskurve des Nitrophenylrestes.  
 3 ——— 3 Absorptionskurve des Oxypheylrestes.  
 - - - - Absorptionskurve des Oxypheylrestes (verschoben).

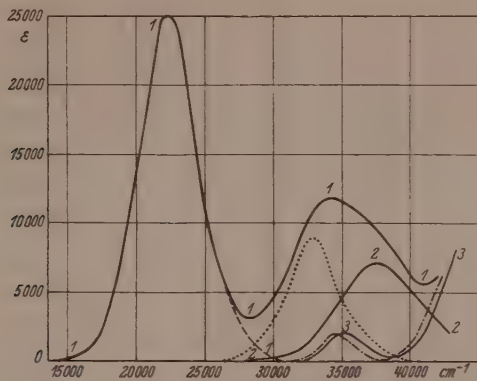


Fig. 7.

1——1 Absorptionskurve von *p*-Nitro-*p'*-oxystilben in 0·1 norm.  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ -haltigen Alkohols (exp.).

1-----1 erstes Absorptionsgebiet der Vinylengruppe.

..... zweites Absorptionsgebiet der Vinylengruppe.

2——2 Absorptionskurve des Nitrophenylrestes.

3——3 Absorptionskurve des alkalischen Oxyphenylrestes.

— · — · — Absorptionskurve des alkalischen Oxyphenylrestes (verschoben).

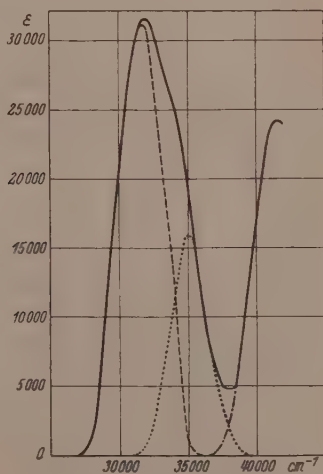


Fig. 8.

— Absorptionskurve von Diphenylbutadien in Alkohol (exp.).

--- erstes Absorptionsgebiet der Divinylengruppe, 1. Teil.

..... erstes Absorptionsgebiet der Divinylengruppe, 2. Teil.

- · - · - zweites Absorptionsgebiet der Divinylengruppe.

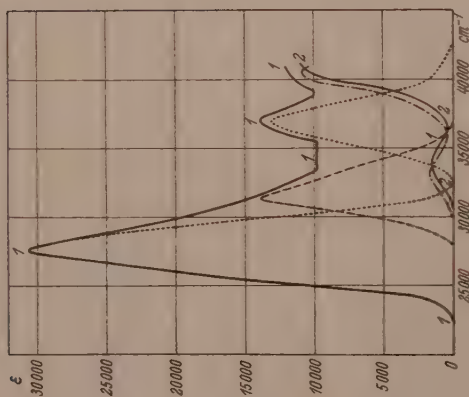


Fig. 9.

- 1 ——— 1 Absorptionskurve von *p*-Dimethylamino-diphenylbutadien in Alkohol (exp.).  
 1 - - - 1 erstes Absorptionsgebiet der Divinylengruppe.  
 2 ——— 2 zweites Absorptionsgebiet der Divinylengruppe.  
 - · - · - 3 Absorptionskurve des Dimethylaminophenylrestes.  
 (verschoben).  
 1 2 gekreuzt mit mögliche Aufspaltung des ersten Absorptionsgebietes.

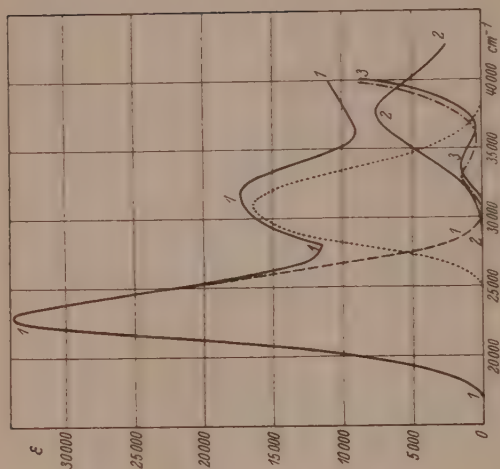


Fig. 10.

- 1 ——— 1 Absorptionskurve von *p*-Nitro-*p'*-dimethylaminodiphenylbutadien in Alkohol (exp.).  
 1 - - - 1 erstes Absorptionsgebiet der Divinylengruppe.  
 2 ——— 2 zweites Absorptionsgebiet der Divinylengruppe.  
 3 - · - · - 3 Absorptionskurve des Nitrophenylrestes.  
 - · - · - 3 Absorptionskurve des Dimethylaminophenylrestes.  
 (verschoben).  
 - - - - Absorptionskurve des Dimethylaminophenylrestes (verschoben).

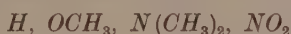
bkömmllings — Verschiebung zu längeren Wellen — in Betracht zu ziehen ist.

Wir tragen also in das Absorptionsdiagramm der Stilben- und Diphenylbutadienderivate die Absorptionskurve von Nitrobenzol in unveränderter Form, die von Dimethylanilin in angemessen variiertem Form ein und subtrahieren dann die Kurven für die substituierten Diphenylchromophore von der experimentellen Kurve der Polyenderivate, um zu den Kurven für die Vinylen- und Divinylenchromophore zu gelangen. Die Ergebnisse der Auswertung unserer Spektralaufnahmen sind in den Fig. 1 bis 10 zur Darstellung gebracht.

### Die chromophoren Eigenschaften der Vinylen- und Divinylengruppe.

Die Ergebnisse der Spektralanalyse — soweit sie die Gruppen Vinylen und Divinylen betreffen — sind in Tabelle 4 so zusammengeestellt, daß sich die Einflüsse der Variatoren auf die Chromophore vergleichen lassen.

In allen untersuchten Verbindungen sind für die Vinylen- bzw. Divinylengruppe zwei Absorptionsgebiete charakteristisch. Das Absorptionsgebiet  $V_1$ , dessen Maximum für Stilben bei  $32\,900\text{ cm}^{-1}$  liegt, wird durch para-ständige Variatoren in der Reihenfolge



nach Rot verschoben. Hierbei ist besonders auffällig, daß die Nitrogruppe im gleichen Sinn wirkt wie die Dimethylaminogruppe. Führt man in die  $p'$ -Stellung des  $p$ -Nitrostilbens eine zweite Nitrogruppe ein, so wird der Effekt nicht etwa rückgängig gemacht, sondern er bleibt praktisch erhalten. Das Gleiche gilt von der Einführung zweier Methoxygruppen in  $p$ - und  $p'$ -Stellung. Eine weitere Verschiebung von  $V_1$  nach Rot läßt sich erzielen durch Besetzung der  $p$ -Stellung mit der Nitrogruppe und Einführung von Variatoren in die  $p'$ -Stellung. Die Reihenfolge ist  $OH, N(CH_3)_2, O^-$ . Das in 0.1 norm.  $Na \cdot OC_2H_5$  gelöste  $p$ -Nitro- $p'$ -Oxystilben hat das Maximum  $V_1$  bei  $20\,000\text{ cm}^{-1}$ .  $V_1$  ist durch die Variatoren also um  $10\,500\text{ cm}^{-1}$  verschoben worden.

Über das Verhalten des Absorptionsgebietes  $V_2$  lassen sich für die Monosubstitutionsderivate weniger zuverlässige Angaben machen, da es in einigen Fällen tiefer im Ultravioletten liegt, als unser Spektrophograph zuverlässig arbeitet. Durch die Kombinationen  $p$ - $N(CH_3)_2 \dots p'$ - $NO_2$  und  $p$ - $O^- \dots p'$ - $NO_2$  wird es jedoch völlig in das der Messung zugängliche Gebiet hereingeholt. Die stärkste Rotverschiebung er-



Tabelle 4.

Alkohole	Absorptionsgebiet $V_1$				Absorptionsgebiet $V_2$			
	$\nu_{\max}$ $\cdot 10^{-2}$	$\epsilon_{\max}$ $\cdot 10^{-2}$	$\int \epsilon \cdot d\nu$ $\cdot 10^{-6}$	$H \cdot 10^{-2}$	$\nu_{\max}$ $\cdot 10^{-2}$	$\epsilon_{\max}$ $\cdot 10^{-2}$	$\int \epsilon \cdot d\nu$ $\cdot 10^{-6}$	$H \cdot 10^{-2}$
	329	237	158	65	etwa 440	?	?	?
	324	220	150	56	etwa 430	?	?	?
	302	270	174	60	etwa 410	?	?	?
	292	186	116	62	etwa 410	?	?	?
	270	225	107	47	etwa 410	?	?	?
	235	202	127	62	318	131	57	50
	223	250	141	50	328	90	51	42
	320	316	184	60	etwa 415	?	?	?
	276	307	176	55	369	130	50	36
	230	340	172	47	308	165	99	60

<sup>1)</sup> Die Aufspaltung des Absorptionsgebietes  $V_1$  ist hierbei nicht berücksichtigt.

führt es im *p*-Dimethylamino-*p'*-Nitrostilben. Hier liegt es bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Auffälligerweise erreicht es im *p*-Nitro-*p'*-Stilbenolat nur  $32600\text{ cm}^{-1}$ , was wohl darauf zurückzuführen ist, daß das alkalische Medium ( $0.1\text{ norm. Na} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ) eingreift. Ein wegen der geringen Löslichkeit des Dimethylamino-nitro-stilbens in alkalischem Äthylalkohol nicht sehr genau ausgefallener Versuch deutet darauf hin, daß auch dieser Körper im alkalischen Medium eine Blauverschiebung (etwa  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) von  $V_2$  erleidet.

Ein Blick auf Tabelle 4 lehrt, daß durch die Variatoren nicht nur die Lage der Absorptionsgebiete verschoben wird, sondern daß auch andere Veränderungen stattfinden, die recht erheblich werden können. So liegen die Werte von  $\epsilon_{\text{max}}$  zwischen  $18.6 \cdot 10^3$  und  $15 \cdot 10^3$  für Stilbenderivate und zwischen  $30.7 \cdot 10^3$  und  $34 \cdot 10^3$  für Diphenylbutadienabkömmlinge, die Wertzahlen zwischen  $107 \cdot 10^6$  und  $174 \cdot 10^6$  bzw. 172 und 184, die Halbwertsbreite zwischen 4700 und 5500 bzw. 4700 und  $6000\text{ cm}^{-1}$ . Das ist darauf zurückzuführen, daß durch die Variatoren die gesamten Schwingungsverhältnisse in den chromophoren Gruppen geändert werden, Grund- und Anregungszustände der chromophoren Elektronen werden variiert.

Die Divinylengruppe im Diphenylbutadien verhält sich hinsichtlich der Veränderungen ihrer chromophoren Eigenschaften weitgehend analog der Vinylengruppe. Ihr langwelliges Absorptionsgebiet liegt nur  $1000\text{ cm}^{-1}$  weiter zum Roten hin. Es erleidet durch die Einführung von  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{NO}_2$  in *p* und *p'* fast die gleiche Rotverschiebung ( $8900\text{ cm}^{-1}$ ) wie das der Vinylengruppe ( $9500\text{ cm}^{-1}$ ). Der Abstand der beiden Absorptionsmaxima beträgt für beide Nitro-minoderivate  $8000\text{ cm}^{-1}$ . Allerdings sind die Integralwerte für die beiden Absorptionsgebiete des *p*-Nitro-*p'*-dimethylaminodiphenylbutadiens (172; 99) größer als die des *p*-Nitro-*p'*-dimethylaminostilbens (127; 57), so daß zu schließen ist, daß in den Divinylenderivaten eine größere Anzahl von Elektronen an der Absorption beteiligt ist als in den Vinylenabkömmlingen.

Das langwellige Absorptionsgebiet des Diphenylbutadiens ist in Haupt- und ein Nebenmaximum aufgespalten, wie durch Fig. 8 zum Ausdruck gebracht wird. Ob eine solche Aufspaltung auch beim *p*-Dimethylamino-diphenylbutadien — wie in Fig. 9 angedeutet — vorliegt, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Beim *p*-Dimethylamino-*p'*-nitrodiphenylbutadien findet sie nicht statt (Fig. 10). Vielleicht ist  $V_1$  bei Stilben auch nicht einheitlich.

### Die elektrostatische Deformation der Vinylengruppe.

Es ist bekannt, daß stark wirkende Variatoren eine Verschiebung der elektrischen Ladungsverteilung im Molekül hervorrufen können, die im Dipolmoment zum Ausdruck kommt. E. HERTEL und E. DUMONT<sup>1)</sup> wiesen darauf hin, daß ein Parallelismus zwischen der Wirkung der Variatoren auf das Dipolmoment und auf die Reaktionsfähigkeit von Funktionaren besteht. Aus der Tatsache, daß Nitrobenzol das Dipolmoment  $3.9 D$ , Dimethylaminobenzol  $\mu = 1.64 D$ , *p*-Nitrodimethylanilin hingegen das Dipolmoment  $\mu = 7.0 D$  besitzt, während die mittels der Addition von Trinitroanisol an die Dimethylaminogruppe gemessene Reaktionsfähigkeit durch Einführung einer para-ständigen Nitrogruppe auf den tausendsten Teil herabgesetzt wird<sup>2)</sup> wurde geschlossen, daß die Deformation der Dimethylaminogruppe von einer Änderung ihres Dipolmoments begleitet ist, die dem Inkrement gegenüber der Additivität der Gruppenmomente entspricht. Beim *p*-Nitrodimethylanilin liegen die Verhältnisse also so, daß das hohe Dipolmoment mit der starken Deformation der Dimethylaminogruppe im Zusammenhang steht. Nun haben wir gesehen, daß die Einführung des Styrylrestes die Reaktionsfähigkeit des Dimethylanilins nur sehr wenig beeinflußt — schwächer als Brom, das als para-Substituent ein meßbares Dipolinkrement nicht hervorzurufen vermag. Wenn also das *p*-Dimethylaminostilben ein größeres Dipolmoment hat als Dimethylanilin, so kann das nur darin seinen Grund haben, daß durch die para-ständige Dimethylaminogruppe ein Dipolmoment in der Vinylengruppe hervorgerufen wird. Tatsächlich hat *p*-Dimethylaminostilben das Dipolmoment  $2.45 D$ , das um  $0.8 D$  größer ist als das Dipolmoment des Dimethylanilins. Analog ist das Dipolmoment des *p*-Nitrostilbens ( $\mu = 4.9 D$ ) um  $1 D$  größer als das Dipolmoment des Nitrobenzols ( $\mu = 3.9 D$ ). Das Dipolmoment des *p*-Nitro-*p'*-dimethylaminostilbens beträgt  $7.05 D$ , erreicht also nicht ganz die Summe  $2.45 + 4.9 = 7.35$  der Momente von Nitrostilben und Dimethylaminostilben. Zieht man die sterischen Verhältnisse und die freie Drehbarkeit in Betracht, so kommt man zu dem Schluß, daß durch die gleichzeitige Einführung der Nitrogruppe in die para-Stellung und der Dimethylaminogruppe in die para'-Stellung, das Dipolmoment über die Summe der Einzelwirkungen hinaus nicht vergrößert wird.

<sup>1)</sup> E. HERTEL und E. DUMONT, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 139.

<sup>2)</sup> E. HERTEL und J. DRESSEL, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 178.

Für die von Variatoren hervorgerufenen Veränderungen der chromophoren Eigenschaften einerseits und der elektrischen Ladungsverteilung andererseits können einfache Beziehungen nicht gefunden werden.

Zwar gehen in der Reihe Stilben, Dimethylaminostilben, Nitrostilben, *p*-Nitro-*p'*-dimethylaminostilben Rotverschiebung der Absorptionsgebiete und Inkrement des Dipolmoments symptomatisch, jedoch innerhalb symmetrisch substituierte Stilbenderivate auch Rotverschiebung von  $V_1$  zeigen. Wenn auch im symmetrisch substituierten *p'*-Dimethoxystilben das Maximum der Absorption an der gleichen Stelle zu liegen scheint wie das des Stilbens, so zeigt doch das symmetrisch substituierte *p*, *p'*-Dinitrostilben eine Rotverschiebung, die, obgleich kleiner als beim mono-Nitrostilben ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) — doch außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegt ( $2000\text{ cm}^{-1}$ ).

Bezüglich der elektrostatischen Verhältnisse innerhalb der Vinylengruppe konnte nur ermittelt werden, daß die Dipolmomente der Diphenylbutadienderivate kommensurabel mit denen der Stilbenderivate sind.

#### Zur Theorie der innermolekularionoiden Farbstoffe.

TH. FÖRSTER<sup>1)</sup> hat vor kurzem versucht, Ansichten, die von E. M. ALTHEY und W. WIZINGER<sup>2)</sup> entwickelt worden sind, mit quantenmechanischen Vorstellungen in Einklang zu bringen. Wir müssen einen Vorbehalt machen, daß wir Herrn FÖRSTER richtig verstehen, und daß wir nicht fehl in der Annahme gehen, daß die Formeln (I) und (II) auf S. 570, Spalte 2, gedruckt sind, und es in der letzten Zeile „langwellige Absorption“ heißen muß. Unsere experimentellen Befunde lassen nun eine Auffassung im Sinne FÖRSTERS in keiner Weise zu. Zunächst haben die reaktionskinetischen Messungen ergeben, daß sich die Dimethylaminogruppe in Dimethylaminobenzol, Dimethylaminostilben und Dimethylamino-nitrostilben als praktisch gleich reaktionsfähig erweist. Sie wird sicher in neutralem Medium nicht zum Träger einer elektrischen Ladung. Der im *p*-Nitro-*p'*-dimethylaminostilben auf die Vinylengruppe entfallende Anteil des Dipolmomentes ist so klein (etwa  $2 D$ ), daß er nicht ausreicht, um die Auffassung zu rechtfertigen, daß zwei an der Doppelbindung beteiligte Elektronen ihre Beziehung zu einem Kohlenstoffatom gelöst

<sup>1)</sup> TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **45** (1939) 548.  
 „Organische Farbstoffe“. Bonn 1933.

<sup>2)</sup> R. WIZINGER, „Or-

hätten und ganz der Elektronenwolke des anderen angehörten. (Einen solchen Zustand könnte man sinnvoll als „innermolekularionoid“ bezeichnen.) Das Dipolmoment wäre dann  $2 \cdot e_0 \cdot d_{C-C} = 2 \cdot 4.8 \cdot 10^{-18} \cdot 13.4 D$ , vielleicht infolge der Polarisierbarkeit der Kohlenstoffatome etwas kleiner. Ferner müßte ein Kohlenstoffatom, das Träger zweier Elementarladungen ist, durch innere Feldwirkung die partielle Dimethylaminogruppe in ihrer Reaktionsfähigkeit stark beeinflussen. Das ist nicht der Fall. Nun wäre immer noch denkbar, daß zwei Zustände des Moleküls nebeneinander existierten. Dann müßten die Absorptionsgebiete der Vinylengruppe aufgespalten werden in Anteile, die der einen und solche die der anderen Form zuzuordnen wären. Hierfür liegen nicht die geringsten Anzeichen vor. Ersetzt man im *p*-Nitro-*p'*-dimethylamino-stilben die Dimethylaminogruppe durch den wirklichen Ladungsträger  $-O^-$ , so ändert sich das Absorptionsspektrum der Vinylengruppe absolut nur sehr wenig — prinzipiell gar nicht.

Die modernen Theorien über farbige organische Stoffe krankt alle an einer Überschätzung der Bedeutung des ionoiden Zustandes. Wir können heute schon mit großer Sicherheit auf Grund eines weitreichenden Tatsachenmaterials, das kurz vor der Veröffentlichung steht, behaupten, daß der Übergang von Sauerstoffatomen und Stickstoffatomen aus dem Zustand der homöopolaren Bindung (etwa an  $CH_3$ ) in den negativ ionoiden Zustand nur eine Veränderung ihrer variochromen — insbesondere chromatorischen Wirksamkeit im Gefolge hat. Wir haben nicht einen experimentellen Anhaltspunkt dafür, daß diese Atome bzw. Ionen jemals zu Chromophoren werden.

Auch die immer wieder anzutreffende Auffassung, durch den Übergang in den ionoiden Zustand würde die Absorption verstärkt, nicht ionoide Stoffe zeigten eine Absorption, die geringer wäre als die der ionoiden, ist nicht aufrecht zu halten. Führt man eine vollständige Absorptionsspektralanalyse durch, so ergibt sich, daß die Wertzahlen für alle Absorptionsgebiete bezogen auf den Einzelchromophor unter dem DRUDESCHEN Grenzwert  $2.3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$  liegen und daß unpolare und elektrosymmetrische Moleküle wie Stilben und Diphenylbutadien in ihren Methinketten Chromophore mit Wertzahlen besitzen, die durchaus kommensurabel mit denjenigen der sogenannten „echten Farbstoffe“ sind.

Wenn wir auch heute noch weit davon entfernt sind, die hieher obwaltenden Verhältnisse quantenmechanisch berechnen zu können,



o glauben wir doch, daß eine Deutung im Sinne der Quantenmechanik möglich sein wird. Jedenfalls liegen die Verhältnisse so, daß die klassische Theorie oder gar eine einfache elektrostatische Theorie, wie sie R. WIZINGER in seinem Buch zur Deutung des gesamten auf dem Gebiet der organischen Farbstoffe vorliegenden Erfahrungsmaterials durchzuführen versucht, den Tatbeständen in keiner Weise gerecht zu werden vermag.

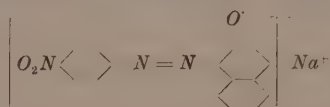
### Zur Theorie der amphoteren Auxochrome.

R. WIZINGER legt auf S. 35/36 seines Buches über „Organische Farbstoffe“ seine Auffassung dar, nach der die Vinylengruppe ein amphoterer Auxochrom“ ist. Die dafür erbrachte Beweisführung kann in keiner Weise als stichhaltig angesehen werden. WIZINGER vergleicht beispielsweise



und übersieht dabei ganz, daß er in die Vergleichssubstanz die Vinylengruppe als neuen Chromophor (!) eingeführt hat. Die Vinylengruppe steht hier als Chromophor, der für die Farbe verantwortlich ist, zwischen den variochromwirkenden Gruppen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$  und  $2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4-$  befindet sich also unter ähnlichen Verhältnissen wie in Nitro-*p'*-stilbenolat. Auch bei den anderen herangezogenen Vergleichsbeispielen vermißt man jegliche Diskussion über die chromochrome Wirkung der zwischen die variochromen Gruppen eingebundenen Vinyl- und Divinylengruppen.

Bei der Lektüre des Buches von R. WIZINGER begegnet man immer wieder dem grundlegenden Fehler, daß nicht hinreichend zuverlässig ermittelt wird, welche Molekülteile als Variochrome (Auxochrome in der Namengebung WIZINGERS) und welche als Chromochrome wirken, und die die von WIZINGER allein in Betracht gezogene Absorption im Sichtbaren zustande bringen. WIZINGER verfährt vollkommen willkürlich in der Verteilung der Rollen, die er die einzelnen Molekülteile spielen läßt, ohne im geringsten danach zu fragen, ob sie auf Grund ihrer physikalischen Beschaffenheit überhaupt in der Lage sind, eine solche Rolle zu übernehmen. Bei einer Verbindung wie



spricht er (S. 32) von einem elektronegativen Chromophor, womit nach dem vorhergehend Gesagten das elektronegative Sauerstoffion gemeint ist. Nach unseren Untersuchungen, die in anderem Zusammenhang mitgeteilt werden sollen, ist dieses Sauerstoffion in dem Gebiet von 10000 bis 40000  $\text{cm}^{-1}$  ohne jegliche chromophore Eigenschaft. Die Absorption im Sichtbaren besorgt in der Hauptsache die vom *p*-Nitrophenylrest und dem *o*-negativ-ionoidsubstituierten Naphthylrest stark variochrom beeinflusste chromophore Azogruppe. Auch die Behauptung WIZINGERS: „Aber in allen nicht salzartigen Verbindungen ist ihre (der Azogruppe) optische Wirkung wesentlich geringer als in Ionen mit elektronegativen Chromophor“ ist völlig aus der Luft gegriffen, wie z. B. das Spektrum des *p*-Nitro-*p'*-dimethylamino-azobenzol eindeutig beweist. Es ist hier nicht der Ort, auf alle Irrtümer WIZINGERS einzugehen, wir werden sie von Fall zu Fall im Zusammenhang mit dem von uns behandelten Sachgebiet nachweisen.

### Messungen.

#### 1. Reaktionskinetische Messungen.

Die Addition von Trinitroanisol an Dimethylaminostilben- und Dimethylamino-diphenyl-butadien-derivate wurde durch Bestimmung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Als Lösungsmittel diente Aceton, das folgendermaßen vorbereitet wurde: Das käufliche Aceton wurde 4 Tage lang über frisch geglühter Pottasche, dann kurze Zeit über Phosphorpentoxyd geschüttelt und aus einer Schliffapparatur mit hohem Aufsatz langsam abdestilliert. Um die gelösten Gase zu entfernen, wurde durch das Aceton einige Stunden lang Luft hindurch geleitet, die von Feuchtigkeit, Ammoniak und Kohlensäure befreit war. Danach wurde noch einmal unter Luftabschluß destilliert. Spezifische Eigenleitfähigkeit 2 bis  $5 \cdot 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Trinitroanisol wurde in Äther gelöst, die Lösung erst mit getrocknetem Natriumcarbonat, dann mit entwässertem Natriumsulfat geschüttelt, vom Bodenkörper unter Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert. Der Äther wurde von einem getrockneten Luftstrom abgeblasen. Das auskristallisierende Trinitroanisol in Aceton zur Konzentration 0.1 mol. gelöst hat eine spezifische Leitfähigkeit von  $2 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

*p*-Nitro-*p'*-dimethylamino-diphenylbutadien wurde folgendermaßen dargestellt: 1.7 g *p*-Dimethylaminozimtaldehyd wurden mit 3.5 g *p*-Nitrophenyllessigsäure (molekulares Verhältnis 1:2) kondensiert. Die beiden gut vermischten Substanzen wurden unter Zusatz

on 10 bis 15 Tropfen Piperidin langsam auf  $100^{\circ}$  am Steigrohr er-  
 itzt. Bei  $80^{\circ}$  begann die Reaktion, bei  $100^{\circ}$  entwickelte sich lebhaft  
 Kohlendioxyd. Die Temperatur wurde so lange auf  $100^{\circ}$  bis  $130^{\circ}$   
 erhalten bis keine Kohlensäureentwicklung mehr stattfand. Nach dem  
 Erkalten der dunkelroten Reaktionsmasse wurde sie portionenweise in  
 wenig siedenden Alkohol eingetragen, um die leichtlöslichen, schlecht  
 kristallisierbaren Bestandteile und die unumgesetzten Ausgangspro-  
 dukte herauszulösen. Es blieb eine kristalline Substanz ungelöst zu-  
 rück, die aus Benzol umkristallisiert wurde. Es entstanden weinrote  
 Blättchen oder dünne Nadeln vom Schmelzpunkt  $254.5^{\circ}$  bis  $255.5^{\circ}$ .

### Verbrennung:

Einwaage: 4.759 mg: 12.845 mg  $CO_2$ ; 2,670 mg  $H_2O$ ,  
 2.762 mg: 0.230 cm<sup>3</sup>  $N_2$ ;  $20^{\circ}$ ; 754 mm Hg.  
 gef. 73.42 % C; 6.22 %  $H_2$ ; 9.625 %  $N_2$ ,  
 ber. 73.46 % C; 6.12 %  $H_2$ ; 9.52 %  $N_2$ .

Die Darstellung der anderen Stoffe war in der Literatur be-  
 schrieben und konnte nach den bestehenden Vorschriften durch-  
 geführt werden.

Die Reaktionsprodukte (Pikrate) wurden zwecks Herstellung der  
 Lösungen präparativ gewonnen und analysiert. Die Analysen  
 entsprechen den Erwartungen.

Die Leitfähigkeit der Reaktionssysteme wurde in einer WHEAT-  
 STONESchen Brückenschaltung gemessen. Um von der gemessenen  
 Leitfähigkeit auf die Konzentration der Reaktionsprodukte schließen  
 zu können, wurde die Leitfähigkeit der Reaktionsprodukte in Ab-  
 hängigkeit von der Konzentration ermittelt.

Tabelle 5. 0.1 mol. *p*-Dimethylamino-stilben + 0.1 mol. Trinitroanisol<sup>1)</sup>  
 in Aceton bei  $25^{\circ}$ . Anfangsleitfähigkeit  $2.48 \cdot 10^{-5}$ , *t* in Stunden.

<i>t</i>	$\kappa_{\text{korr.}} \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	<i>k</i>
4.66	0.819	74	0.016
7	1.241	116	0.016
10	1.664	148	0.016
20.15	2.99	316	0.016
26	3.642	388	0.016
32.17	3.922	440	0.015
52.83	5.832	680	0.014

Mittelwert:  $k_{25} = 0.016$

<sup>1)</sup> Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Lösung nach dem Zu-  
 sammengeben der Komponenten.

Tabelle 6. 0·1 mol. *p*-Dimethylamino-stilben + 0·1 mol. Trinitroanisol in Aceton bei 35°. Anfangsleitfähigkeit  $2\cdot27 \cdot 10^{-5}$ ;  $t$  in Stunden.

$t$	$x_{\text{korr.}} \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$k$
2·46	1·24	107	0·043
3·91	1·91	172	0·044
9·5	3·77	384	0·042
15·4	5·83	603	0·040
18·5	6·90	710	0·041
24·25	8·37	908	0·041

Mittelwert:  $k_{35} = 0\cdot042$ Tabelle 7. 0·004 mol. *p*-Dimethylamino-stilben + 0·1 mol. Trinitroanisol in Aceton bei 45°. Anfangsleitfähigkeit  $3\cdot5 \cdot 10^{-6}$ ;  $t$  in Stunden.

$t$	$x_{\text{korr.}} \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(b - x) \cdot 10^5$	$k$
5·2	0·50	28	372	0·13
7	0·64	38	362	0·14
9·8	0·82	50	350	0·13
22	1·39	92	308	0·12
28	1·61	110	290	0·12
32	1·69	115	285	0·11
50·1	2·11	153	247	0·10
70	2·41	179	221	0·09

Mittelwert:  $k_{45} = 0\cdot11$ Tabelle 8. 0·004 mol. *p*-Nitro-*p'*-dimethylamino-stilben + 0·1 mol. Trinitroanisol in Aceton bei 45°. Anfangsleitfähigkeit  $3\cdot5 \cdot 10^{-6}$ ;  $t$  in Stunden.

$t$	$x_{\text{korr.}} \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(b - x) \cdot 10^5$	$k$
10·75	0·45	30	370	0·071
21·5	0·74	53	347	0·067
23·5	0·79	57	343	0·065
32·5	1·01	76	324	0·065
56·75	1·55	124	276	0·065
74	1·89	156	244	0·067
94	2·19	185	215	0·066

Mittelwert:  $k_{45} = 0\cdot066$

Tabelle 9. 0·002 mol. *p*-Dimethylamino-diphenylbutadien + 0·1 mol. Trinitroanisol in Aceton bei 45°. Anfangsleitfähigkeit  $4 \cdot 10^{-6}$ ; *t* in Stunden.

<i>t</i>	$\kappa_{\text{kor.}} \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(b - x) \cdot 10^5$	<i>k</i>
7·5	0·31	17	183	0·11
21·8	0·7	44	156	0·11
28	0·82	52	147	0·11
30	0·86	56	144	0·11
45·2	1·08	75	125	0·10
51·75	1·17	79	121	0·10
74·4	1·37	95	105	0·09
76·5	1·42	100	100	0·09
105	1·65	122	78	0·09

 Mittelwert:  $k_{45} = 0·10$ 

 Tabelle 10. 0·002 mol. *p*-Nitro-*p'*-dimethylamino-diphenylbutadien + 0·1 mol. Trinitroanisol in Aceton bei 45°. Anfangsleitfähigkeit  $4·3 \cdot 10^{-6}$ ; *t* in Stunden.

<i>t</i>	$\kappa_{\text{kor.}} \cdot 10^4$	$x \cdot 10^5$	$(b - x) \cdot 10^5$	<i>k</i>
19·5	0·53	33	163	0·088
30	0·69	46	154	0·086
52·5	0·98	73	127	0·086
68	1·13	89	111	0·087
96	1·36	109	91	0·083
115·5	1·48	122	78	0·083
141	1·61	136	64	0·083

 Mittelwert:  $k_{45} = 0·085$ 

Tabelle 11. Leitfähigkeit der Pikratlösungen.

Pikrat des	Konzentration	$\kappa_{25} \cdot 10^4$	$\kappa_{35} \cdot 10^4$	$\kappa_{45} \cdot 10^4$
$\langle \rangle CH = CH \langle \rangle N(CH_3)_2$	0·01	8·2	8·8	
	0·005	4·6	4·9	
	0·0025	2·5	2·7	3·3
	0·00125	1·37	1·53	1·8
	0·00062	0·74	0·84	0·96
	0·00031	—	—	0·51
$N \langle \rangle CH = CH \langle \rangle N(CH_3)_2$	0·0025	—	—	2·86
	0·00125	—	—	1·59
	0·00062	—	—	0·85
	0·00031	—	—	0·46

## 2. Dipolmomente.

Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit Hilfe einer nach der Verlagerungsmethode arbeitenden Schwingungsapparatur bestimmt, wie von E. HERTEL und E. DUMONT<sup>1)</sup> beschrieben wurde. Die Auswertung erfolgte nach dem Verfahren von G. HEDESTRAND<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Loc. cit.

<sup>2)</sup> G. HEDESTRAND, Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 428.



Tabelle 12.

Stoff	Molenbruch	Dichte	Dielektrizitäts- konstante	<i>P</i>	$\mu$
<i>p</i> -Nitrostilben	0'00089	0'8751	2'3146	74	4'9 ± 0'1
in Benzol	0'00113	0'8750	2'3198		
zwei Meßreihen	0'00120	0'8753	2'3253		
	0'00151	0'8754	2'3338		
	0'00159	0'8754	2'3380		
	0'00201	0'8756	2'3519		
	0'00213	0'8756	2'3542		
	0'00265	0'8756	2'3752		
	0'00427	0'8765	2'4264		

Tabelle 13.

Stoff	Molenbruch	Dichte	Dielektrizitäts- konstante	<i>P</i>	$\mu$
<i>p</i> -Dimethylamino- stilben	0'00079	0'8743	2'2881	83	2'45 ± 0'1
	0'00084	0'9743	2'2911		
in Benzol	0'00105	0'8744	2'2905		
drei Meßreihen	0'00112	0'8747	2'2926		
	0'00140	0'8748	2'2959		
	0'00149	0'8749	2'2983		
	0'00159	0'8749	2'2960		
	0'00213	0'8750	2'3014		
	0'00284	0'8751	2'3076		

Tabelle 14.

Stoff	Molenbruch	Dichte	Dielektrizitäts- konstante	<i>P</i>	$\mu$
<i>p</i> -Nitro- <i>p</i> '-di- methylamino- stilben	0'00015	—	2'2914	90	7'05 ± 0'2
	0'00019	—	2'2961		
	0'00019	—	2'2958		
in Benzol	0'00020	—	2'2975		
drei Meßreihen	0'00025	—	2'2983		
	0'00026	0'8740	2'3006		
	0'00032	—	2'3030		
	0'00033	—	2'3071		
	0'00043	—	2'3123		

Tabelle 15.

Stoff	Molenbruch	Dichte	Dielektrizitäts- konstante	<i>P</i>	$\mu$
<i>p</i> -Nitro- <i>p</i> '-di-	0'00024	1'0280	2'2528	90	$7.2 \pm 0.1$
methylamino-	0'00029	—	2'2564		
stilben	0'00032	—	2'2598		
in Dioxan	0'00033	—	2'2596		
vier Meßreihen	0'00034	—	2'2610		
	0'00039	—	2'2655		
	0'00043	—	2'2691		
	0'00044	—	2'2680		
	0'00045	—	2'2714		
	0'00052	—	2'2748		
	0'00057	—	2'2808		
	0'00070	1'0290	2'2912		

Tabelle 16.

Stoff	Molenbruch	Dichte	Dielektrizitäts- konstante	<i>P</i>	$\mu$
<i>p</i> -Nitro-dime-	0'00071	0'8730	2'3344	51	$6.95 \pm 0.1$
thylanilin	0'00152	—	2'3915		
in Benzol	0'00161	—	2'3938		
drei Meßreihen	0'00215	—	2'4334		
	0'00304	—	2'4959		
	0'00609	0'8740	2'7107		

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Über-  
 sssung von Apparaten und die Bewilligung von Mitteln zu großem  
 ank verpflichtet.

Danzig-Langfuhr, Physikal.-Chem. Institut der Technischen Hochschule.

# Über die Beziehungen zwischen Viscosität und Elastizität amorpher Stoffe<sup>1)</sup>.

Von

Adolf Smekal.

(Institut für theoretische Physik der Martin Luther-Universität.)

(Eingegangen am 8. 8. 39.)

1. Vorbemerkungen. 2. Beständigkeit der elastisch-viscosen Zusammenhalts-Mechanismen im Flüssigkeitsgebiet. 3. Bestätigung der MAXWELLSchen Viscositätstheorie im Erstarrungsbereich von Silicatglasschmelzen. 4. Mehrstufigkeit des Erstarrungsvorganges. 5. Zum Mechanismus der elastischen Nachwirkung im Glaszustande. 6. Zusammenfassung.

## 1. Vorbemerkungen.

Die kürzlich von W. KUHN vorgenommene Verallgemeinerung der MAXWELLSchen Verknüpfung zwischen den viscosen und den elastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten<sup>2)</sup> und eigene Erwägungen von ähnlicher Art<sup>3)</sup> regten dazu an, den Geltungsbereich der entwickelten Vorstellungen näher abzugrenzen. Der MAXWELLSche Zusammenhang

$$\eta = \lambda G_0 \quad (1)$$

zwischen der inneren Reibung  $\eta$ , dem Anfangswert  $G_0$  des Schubmoduls und der mechanischen Relaxationszeit  $\lambda$  beruht auf der Annahme eines zeitlichen Abklingungsgesetzes

$$S = S_0 e^{-t/\lambda} \quad (2)$$

für den viscosen Ausgleich elastischer Spannungen  $S$  in einer zähen Flüssigkeit. Die Flüssigkeit wird hierbei als homogenes Kontinuum betrachtet, das mechanische Arbeit in Wärme umsetzt. Da man durch genügend rasche mechanische Beanspruchung grundsätzlich immer in der Lage ist, der Wärmebewegung zuvorzukommen, wird sich die wirkliche Flüssigkeit hierbei nicht nur innerhalb kleiner Bereiche<sup>4)</sup>,

<sup>1)</sup> Erweiterung von Ausführungen, die im Physikalischen Kolloquium zu Halle am 24. April 1939 vorgetragen wurden. <sup>2)</sup> W. KUHN, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 1 bis 38. Naturwiss. **40** (1938) 661/62. <sup>3)</sup> Vgl. z. B. eine Aussprachebemerkung des Verf., Glastechn. Ber. **16** (1938) 198. <sup>4)</sup> Siehe namentlich C. V. RAMAN und C. S. VENKATESWARAN, Nature **143** (1939) 798.

ndern auch über makroskopische Raumteile hinweg als quasi-fest erhalten können, nicht anders als die gewöhnlichen Festkörper<sup>1)</sup>. Sie gegen eine Anwendbarkeit auf leichtflüssige Substanzen erhobenen Bedenken<sup>2)</sup> dürften damit gegenstandslos sein<sup>3)</sup>, sowohl hinsichtlich der MAXWELLSchen Theorie als auch ihrer Verallgemeinerungen. Fraglich erscheint nur, ob die erforderlichen raschen Beanspruchungsmaßnahmen gegebenenfalls verwirklicht und die wahren Anfangswerte  $G_0$  beobachtet werden können, die zur Prüfung von (1) oder (3) notwendig sind.

Auch die von KÜHN gegebene Verallgemeinerung der MAXWELLSchen Theorie auf mehrere Relaxationszeiten  $\lambda_i$ <sup>4)</sup>.

$$\eta = \sum_i \lambda_i G_{i0} \quad (3)$$

ann rein phänomenologisch entwickelt werden<sup>5)</sup>. KÜHN ist zu ihr doch von Molekularvorstellungen aus gelangt, die von den neueren Erkenntnissen über die Kautschukelastizität ausgehen. Das Vorhandensein einer Mehrzahl von molekularen „Zusammenhaltsmechanismen“ kann an Hand der Struktur hochpolymerer Stoffe für diese selbst und auch ihre Mischungen mit niedermolekularen Substanzen unmittelbar aufgewiesen werden. Ein weiterer Fall, an dem die Berechtigung dieser Annahme unmittelbar anschaulich ist, liegt in den anisotropen (kristallinen) Flüssigkeiten vor. Nach Ergebnissen von VORLÄNDER<sup>6)</sup> und von WEYGAND<sup>7)</sup> gibt es kristallinflüssige Massen, die nicht nur unterkühlbar sind, sondern auch solche, die glasig bzw. harzartig zu erstarren vermögen<sup>8)</sup>. Indes soll auf diese

<sup>1)</sup> Auch darüber liegen bereits von anderer Seite positive Feststellungen vor. R. HOFWINK, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie, Dresden-Leipzig 1938, S. 40. — Auch J. M. BURGERS im First Report on Viscosity and Elasticity der Amsterdamer Akademie-Kommission 1935, S. 72. <sup>2)</sup> Gegen die von KÜHN selbst (a. a. O., S. 12) vertretene Auffassung kann eingewendet werden, daß sie nicht sichergestellt hat, wie die elastische Anspannung einer leicht flüssigen Substanz über mikroskopische Raumteile ermöglicht werden könnte, wenn sie über makroskopische Gebiete nicht möglich wäre. <sup>3)</sup> W. KÜHN, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 1 bis 38. Naturwiss. **40** (1938) 661/62. <sup>4)</sup> Vgl. auch die zwischen erschienene Arbeit von K. BENNEWITZ und H. RÖTGER, Physik. Z. **40** (1939) 416ff. <sup>5)</sup> Vgl. D. VORLÄNDER, Chem. Ber. **70** (1937) 1202 bis 1212, auf 1204/5 (daselbst ältere Schrifttumsangaben). Ferner ebenda **71** (1938) 1688 bis 1710. <sup>6)</sup> Siehe etwa C. WEYGAND und R. GABLER, Chem. Ber. **71** (1938) 2399 bis 2403. J. prakt. Chem. **151** (1938) 215 bis 220. C. WEYGAND und W. LANZENBERG, J. prakt. Chem. **151** (1938) 221 bis 226. <sup>7)</sup> Herr Kollege W. KAST (Halle)

Phasen mit verschiedenartig geordneten Molekülschwärmen im vorliegenden Zusammenhange nicht näher eingegangen werden: es genüge, daß auch hier das Bestehen einer Mehrzahl von molekularen Zusammenhaltsmechanismen für einen nicht unerheblichen Temperatur- und Viscositätsbereich unmittelbar gerechtfertigt werden kann.

## 2. Beständigkeit der elastisch-viscosen „Zusammenhalts-Mechanismen“ der Flüssigkeiten.

Nimmt man daraufhin an, daß in einer Flüssigkeit einer oder mehrere verschiedene Zusammenhaltsmechanismen vorhanden sind, dann kann es als eine für die Beschreibung des flüssigen Zustandes grundlegende Frage angesehen werden, ob diese Zusammenhaltsmechanismen unveränderlich und voneinander unabhängig sind?

Es ist naheliegend, die Frage nach der Unveränderlichkeit der Zusammenhaltsmechanismen für alle jene Temperaturgebiete von Flüssigkeiten zu bejahen, für welche die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung durch die ANDRADEsche Viscositätsformel

$$\eta = A \cdot e^{B/T} \quad (4)$$

darstellbar ist<sup>1)</sup>, indem man die Konstanz der Aktivierungsenergie  $B$  als Maß für die Unveränderlichkeit zumindest eines, etwa vorherrschenden Zusammenhaltsmechanismus nimmt. Das trifft für eine größere Anzahl von Flüssigkeiten innerhalb ihres normalen Existenzbereiches zu<sup>1) 2)</sup>. Im allgemeinen liefert das  $(\log \eta, 1/T)$ -Diagramm jedoch mehr oder minder stark gekrümmte Kurvenverläufe<sup>3)</sup>. Verschiedene Ursachen für derartige Abweichungen von (3) — Änderungen von Koordinationszahlen, Einfluß der Molekülrotation usw. — sind in etwas anderem Zusammenhange bereits diskutiert worden<sup>2) 3)</sup>. Sie können nunmehr im Sinne eines Vorhandenseins mehrerer molekularen Zusammenhaltsmechanismen gedeutet werden, die in thermisch veränderlichen Konzentrationen auftreten, an sich aber noch thermisch beständig sein mögen.

war so freundlich, eine Untersuchung der Viscositätseigenschaften eines solchen kristallin-flüssigen Stoffes im Erstarrungsgebiete zu veranlassen, wofür Herr Kollege C. WEYGAND (Leipzig) freundlicherweise die erforderlichen Präparate zur Verfügung stellte.

<sup>1)</sup> E. N. DA C. ANDRADE, Philos. Mag., 7<sup>o</sup> 17 1934 479 bis 511, 698 bis 732 und spätere Veröffentlichungen. <sup>2)</sup> Vgl. dazu A. G. WARD, Trans. Faraday Soc. 33 (1937) 88 bis 97. <sup>3)</sup> A. H. NISSAN und L. V. W. CLARK, Nature 143 (1939) 722 23.



Für wesentlich stärkere Veränderungen dagegen spricht, daß sämtliche unterkühlbaren Flüssigkeiten im Unterkühlungsgebiet mit abnehmender Temperatur eine beträchtliche Zunahme der Aktivierungsenergie  $B$  zeigen, die z. B. für die Oxydschmelzen (er Silicat- und Boratgläser wohlbekannt ist<sup>1)</sup> und dort große praktische Bedeutung besitzt. Diese Art von Viscositätszunahme ist auf ein thermisch veränderliches Mischungsverhältnis an sich beständiger Zusammenhaltsmechanismen nicht zurückführbar, da eine Darstellung von der Form

$$\eta \sim \sum_k A_k \cdot e^{+B_k/T} \quad (5)$$

mit lauter positiven (mit  $T$  nur langsam veränderlichen) Intensitätsfaktoren  $A_k$  hier unmöglich wird. Wir schließen daraus im vorliegenden Zusammenhang, daß die Viscositätszunahme amorpher Flüssigkeiten im Unterkühlungsbereich stets von echten Strukturänderungen begleitet wird, die ganz allgemein als metastabile Folgen der Unterdrückung des Kristallisationsvermögens gelten dürften. Sie sind vielleicht bereits aus anderen Gründen erschlossen und pflegen in mehr oder minder speziellerer Form unter den Bezeichnungen: Aggregation, Polymerisation, Solvation usw. beschrieben zu werden. Das Unterkühlungsgebiet amorpher Flüssigkeiten ist demnach durch das Verschwinden der Zusammenhaltsmechanismen des leichtflüssigen Zustandes und das Auftreten neuer Zusammenhaltsmechanismen der hochviscosen Zustände zu kennzeichnen.

Die Berechtigung zur Feststellung besonderer Zusammenhaltsmechanismen im hochviscosen Zustandsbereich wird durch die Tatsache unterstrichen, daß in einem Temperaturbereich von mindestens  $0^\circ$  bis  $100^\circ$  oberhalb des Erstarrungspunktes bis zu diesem herab mit der Viscositätsformel (4) stets wiederum konstante Aktivierungsenergien  $B$  gefunden werden<sup>2)</sup>. Hier liegt also ein Zustandsgebiet der unterkühlten amorphen Schmelzen vor

<sup>1)</sup> Vgl. etwa EITEL-PIRANI-SCHEEL, Glastechnische Tabellen. Berlin 1932. für reines  $B_2O_3$ : G. S. PARKS und M. E. SPAGHT, Physics **6** (1935) 69 bis 71.

<sup>2)</sup> Für neuere Messungsergebnisse vgl. man z. B. N. W. TAYLOR, E. P. McNAMARA und J. SHERMAN, J. Soc. Glass Techn. **21** (1937) 61 bis 81 (Natronalksilicatglas). N. W. TAYLOR und P. S. DEAR, J. Amer. ceram. Soc. **20** (1937) 296 bis 304 (Natronsilicatgläser). E. JENCKEL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796 bis 806 (Selenglas). E. JENCKEL und K. ÜBERREITER, Z. physik. Chem. (A) **182** (1938) 361 (Polystyrole).

in dem von neuem beständige „Zusammenhaltsmechanismen“ verwirklicht sind.

Zum Verständnis dieses ausgezeichneten Zustandsgebietes<sup>1)</sup> kann man darauf hinweisen, daß die Anzahl jener Flüssigkeitsmoleküle, die mit einem beliebigen Molekül während einer geeignet gewählten Zeitdauer „fest“ verbunden bleiben, im Unterkühlungsbereich mit sinkender Temperatur rasch zunehmen muß. Von einer bestimmten Größe dieser temporär-festen Molekülgruppen aufwärts sollten die molekularen Umordnungsvorgänge der Fließerscheinungen immer häufiger im Inneren dieser Molekülgruppen stattfinden und damit schließlich die Einstellung einer vorherrschenden, konstanten mittleren Aktivierungsenergie  $B$  begünstigen. Zur Überprüfung dieser Erwartung kann man das unipolare Ionenleitvermögen  $k$  der Oxydglasschmelzen als „Sonde“ benutzen, welches gleichfalls einem Exponentialgesetze folgt:

$$k = A' \cdot e^{-B'/T}.$$

Auch die von  $B$  nach Bedeutung und Größe verschiedene Energieschwelle  $B'$  der Leitungsimpulse besitzt in diesem Temperaturgebiet – vielleicht noch bis zu höheren Temperaturen hinauf als  $B$  in (4) – einen unveränderlichen Wert, so daß das elektrische Verhalten der unterkühlten Oxydglasschmelzen hier bereits dem eines kristallisierten festen Stoffes gleicht.

Es zeigt sich also, daß die molekularen Zusammenhaltsmechanismen einer Flüssigkeit mit abnehmender Temperatur spätestens im Unterkühlungsgebiet Veränderungen erfahren, die erst von mindestens  $50^\circ$  bis  $100^\circ$  oberhalb des Erstarrungsbereiches an zum Stillstand kommen. Liegt eine Mehrzahl von Zusammenhaltsmechanismen vor, dann muß daraufhin auch mit einer gegenseitigen Beeinflussung dieser Mechanismen gerechnet werden.

### 3. Bestätigung der MAXWELLSchen Viscositätstheorie im Erstarrungsbereich von Silicatglasschmelzen.

Nach den vorstehenden Ergebnissen erscheint es gerechtfertigt, im Temperaturbereich des Überganges hochviscöser Schmelzen in den Glaszustand das Bestehen von unveränderlichen elastisch-viscösen

<sup>1)</sup> Seine Sonderstellung wurde schon vor längerer Zeit bemerkt (A. SMEKAL, Glastechn. Ber. 7 (1929) 265 bis 275, 269ff.) und damals durch die Bezeichnung „stabil-viscöser Zustand“ gekennzeichnet.

zusammenhaltsmechanismen vorauszusetzen. Daraufhin sollte es nun tatsächlich möglich sein, die für den Erstarrungsvorgang charakteristischen hohen Relaxationszeiten aus den elastischen Eigenschaften mittels der MAXWELLSchen Beziehung (1) im Sinne KUHNs vorauszuberechnen. Erfreulicherweise haben N. W. TAYLOR und seine Mitarbeiter für fünf Natronsilicatgläser und ein Natronkalksilicatglas alle hierzu erforderlichen Daten bestimmt<sup>1)</sup>. Sie untersuchten Glasfäden, die bei den gewählten Temperaturen zuvor in den Zustand inneren Gleichgewichtes gebracht und dann mit verschiedenen Lasten beansprucht wurden. Für die Verlängerung  $\Delta L$  der Fäden ergaben sich Ausdrücke von der Form

$$\Delta L = \Delta L_0 + N_0 (1 - e^{-t/\lambda}) + F \cdot t. \quad (6)$$

Hierin bedeutet  $\Delta L_0$  die momentane elastische Verlängerung des Fadens, aus der ein Beginnwert  $E_0$  für den Elastizitätsmodul errechnet werden kann. Das zweite Glied in (6) stellt die elastische Nachwirkung dar und ergibt die Relaxationszeit  $\lambda$ . Schließlich liefert die aus dem Abkühlvermögen des Fadens folgende, der Zeit  $t$  proportionale Längenabnahme des dritten Gliedes in (6) die Viscosität des Fadenmaterials. Für die Temperaturabhängigkeit von  $\eta$  in den betrachteten Bereichen ergab sich entsprechend (4)

$$\eta = A \cdot e^{B/T}; \quad (4a)$$

für die Relaxationszeiten ebenso

$$\lambda = A^* \cdot e^{-B^*/T}, \quad (4b)$$

wobei anscheinend  $B \cong B^*$  gilt<sup>2)</sup>.

Wir untersuchen vor allem das Verhältnis

$$\frac{\eta}{\lambda} = \frac{A}{A^*} \cdot e^{(B-B^*)/T},$$

das nach (1) Größe und Temperaturabhängigkeit des Beginnwertes  $G_0$  des Schubmoduls darstellen sollte und durch Umrechnung mit einer Poissonsschen Zahl  $\mu$  auf den Dehnungselastizitätsmodul  $E_0$  zurückföhrbar sein könnte.

<sup>1)</sup> N. W. TAYLOR und P. S. DEAR, J. Amer. ceram. Soc. **20** (1937) 296 bis 304. W. TAYLOR, E. P. McNAMARA und J. SHERMAN, J. Soc. Glass Techn. **21** (1937) bis 81. <sup>2)</sup> TAYLOR-McNAMARA-SHERMAN geben zwar für das von ihnen untersuchte Glas VI das Gegenteil an, doch kann der Widerspruch, wie man aus Spalte der Tabelle 2 entnehmen kann, durch andere Berechnung beseitigt werden.

Wegen  $E = 2(1 + \mu)G$   
und den beiläufigen empirischen Grenzen

$$0.15 \leq \mu \leq 0.5$$

gilt

$$2.3 \leq E/G \leq 3.0,$$

so daß wegen (1) auch

$$2.3 \leq \frac{E_0 \lambda}{\eta} \leq 3.0$$

erwartet werden sollte.

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der von N. W. TAYLOR und Mitarbeitern im Erstarrungsbereich untersuchten Silicatglasschmelzen.

Schmelze	Chemische Zusammensetzung in %			Bezeichnung	
Nr.	$SiO_2$	$Na_2O$	$CaO$	der Verfasser	
I	79.00	19.84	—	Nr. 1	TAYLOR-DEAR
II	75.83	23.46	—	SS	
III	70.89	27.84	—	Nr. 2	
IV	zwischen III und V	—	—	X	
V	65.66	33.02	—	SSC	TAYLOR-McNAMARA-SHERMAN
VI	70	21	9		

Tabelle 1 bringt die chemische Zusammensetzung der Gläser. Tabelle 2 die hier in Frage kommenden Versuchsergebnisse. Die fünfte und sechste Spalte der Tabelle 2 enthalten die Quotienten  $\eta/\lambda$  und die damit zu vergleichenden Beginnwerte  $E_0$  des Dehnungsmoduls. Das in der siebenten Spalte angegebene Verhältnis  $E_0 \lambda/\eta$  ist erwartungsgemäß von der Größenordnung 1. In diesem Sinne kann also von einer Bestätigung der MAXWELLSchen Beziehung (1) für den Erstarrungsbereich dieser Gläser gesprochen werden. Sie rechtfertigt zugleich den erstmals von KUHN veröffentlichten Vorschlag<sup>1)</sup>, die Erstarrungstemperaturen der Gläser mittels der MAXWELLSchen Beziehung (1) aus ihren elastischen Eigenschaften sowie einer Relaxationszeit zu berechnen, die den Einfriervorgang kennzeichnet und mit kleiner werdender Abkühlungsgeschwindigkeit der hochviscosen Schmelze anwächst.

#### 4. Mehrstufigkeit des Erstarrungsvorganges.

Bei genauerer Betrachtung der empirischen Größen  $E_0 \lambda/\eta$  der Tabelle 2 sieht man, daß diese im allgemeinen unter dem für „normale“ POISSONSche Zahlen  $\mu$  geltenden Grenzwert liegen und — bei

<sup>1)</sup> W. KUHN, a. a. O.

belle 2. Viscosität  $\eta$ , Relaxationszeit  $\lambda$  sowie Beginn- und Endwerte  $E_\infty$  des Elastizitätsmoduls der von N. W. TAYLOR und Mitarbeitern im Erstarrungsbereich untersuchten Silicatglasschmelzen.

r.	$t^\circ C$	$\eta$ in Poisen	$\lambda$ in Sek.	$\eta/\lambda$ in Dyn/cm <sup>2</sup>	$E_0$ in Dyn/cm <sup>2</sup>	$\frac{E_0 \lambda}{\eta}$	$E_\infty$ in Dyn/cm <sup>2</sup>
I	442.4	$8.2 \cdot 10^{14}$	6000	$1.37 \cdot 10^{11}$	$4.0 \cdot 10^{11}$	2.9	$2.3 \cdot 10^{11}$
	447.0	$3.7 \cdot 10^{14}$	3440	$1.08 \cdot 10^{11}$	—	—	—
	452.5	$1.8 \cdot 10^{14}$	1716	$1.05 \cdot 10^{11}$	$3.7 \cdot 10^{11}$	3.5	$2.4 \cdot 10^{11}$
	456.0	$1.1 \cdot 10^{14}$	1032	$1.07 \cdot 10^{11}$	—	—	—
	459.3	$7.1 \cdot 10^{13}$	546	$1.30 \cdot 10^{11}$	$3.1 \cdot 10^{11}$	2.4	$2.3 \cdot 10^{11}$
	466.0	$2.6 \cdot 10^{13}$	222	$1.17 \cdot 10^{11}$	—	—	—
	471.2	$1.6 \cdot 10^{13}$	114	$1.40 \cdot 10^{11}$	$2.8 \cdot 10^{11}$	2.0	$2.3 \cdot 10^{11}$
II	442.2	$1.2 \cdot 10^{14}$	600	$2.0 \cdot 10^{11}$	$4.0 \cdot 10^{11}$	2.0	$2.8 \cdot 10^{11}$
	446.8	$6.6 \cdot 10^{13}$	300	$2.2 \cdot 10^{11}$	$3.6 \cdot 10^{11}$	1.65	$2.7 \cdot 10^{11}$
	452.5	$2.7 \cdot 10^{13}$	174	$1.55 \cdot 10^{11}$	—	—	—
	456.0	$2.1 \cdot 10^{13}$	114	$1.85 \cdot 10^{11}$	$3.2 \cdot 10^{11}$	1.7	$2.6 \cdot 10^{11}$
	459.3	$1.3 \cdot 10^{13}$	78	$1.67 \cdot 10^{11}$	$2.9 \cdot 10^{11}$	1.7	$2.8 \cdot 10^{11}$
	466.0	$5.0 \cdot 10^{12}$	—	—	$2.5 \cdot 10^{11}$	—	$2.5 \cdot 10^{11}$
	471.5	$2.8 \cdot 10^{12}$	—	—	—	—	—
III	427.7	$6.8 \cdot 10^{14}$	1152	$5.90 \cdot 10^{11}$	$4.4 \cdot 10^{11}$	0.75	$2.8 \cdot 10^{11}$
	442.2	$6.4 \cdot 10^{13}$	288	$2.22 \cdot 10^{11}$	—	—	—
	446.8	$3.7 \cdot 10^{13}$	156	$2.37 \cdot 10^{11}$	$3.3 \cdot 10^{11}$	1.4	$2.6 \cdot 10^{11}$
	452.5	$1.5 \cdot 10^{13}$	90	$1.67 \cdot 10^{11}$	—	—	—
	455.9	$1.0 \cdot 10^{13}$	72	$1.40 \cdot 10^{11}$	—	—	—
	459.2	$6.7 \cdot 10^{12}$	—	—	$2.8 \cdot 10^{11}$	—	$2.5 \cdot 10^{11}$
	466.0	$2.4 \cdot 10^{12}$	—	—	$2.3 \cdot 10^{11}$	—	$2.3 \cdot 10^{11}$
IV	471.5	$1.3 \cdot 10^{12}$	—	—	—	—	—
	435.0	$9.5 \cdot 10^{13}$	426	$2.21 \cdot 10^{11}$	$3.7 \cdot 10^{11}$	1.7	$2.4 \cdot 10^{11}$
	442.9	$3.6 \cdot 10^{13}$	198	$1.82 \cdot 10^{11}$	$3.3 \cdot 10^{11}$	1.85	$2.4 \cdot 10^{11}$
V	452.5	$8.6 \cdot 10^{12}$	72	$1.20 \cdot 10^{11}$	$2.3 \cdot 10^{11}$	1.9	$2.3 \cdot 10^{11}$
	427.8	$1.6 \cdot 10^{14}$	762	$2.01 \cdot 10^{11}$	$3.8 \cdot 10^{11}$	1.9	$2.3 \cdot 10^{11}$
	446.6	$7.6 \cdot 10^{12}$	96	$0.79 \cdot 10^{11}$	$2.7 \cdot 10^{11}$	3.3	$2.1 \cdot 10^{11}$
VI	456.0	$2.1 \cdot 10^{12}$	42	$0.50 \cdot 10^{11}$	$2.2 \cdot 10^{11}$	4.4	$2.2 \cdot 10^{11}$
	475.0	$1.13 \cdot 10^{15}$	11400	$0.99 \cdot 10^{11}$	$4.4 \cdot 10^{11}$	4.4	$2.3 \cdot 10^{11}$
	480.6	$4.55 \cdot 10^{14}$	5100	$0.89 \cdot 10^{11}$	—	—	—
	491.5	$8.72 \cdot 10^{13}$	937	$0.93 \cdot 10^{11}$	—	—	—
	500.0	$4.36 \cdot 10^{13}$	270	$1.63 \cdot 10^{11}$	$3.5 \cdot 10^{11}$	2.15	$2.4 \cdot 10^{11}$
	505.0	$1.78 \cdot 10^{13}$	136	$1.31 \cdot 10^{11}$	—	—	—
	510.0	$8.65 \cdot 10^{12}$	74	$1.16 \cdot 10^{11}$	—	—	—
VII	525.0	$1.82 \cdot 10^{12}$	—	—	$2.4 \cdot 10^{11}$	$\sim 2.1$	$2.4 \cdot 10^{11}$



Berücksichtigung der Meßunsicherheiten — etwa dem Werte 2 nahe liegen. Eine abschließende Beurteilung dieser Sachlage wird an neuen und genauere Messungsergebnisse anzuknüpfen haben, die an möglichst einfach gebauten Stoffen (z. B.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Se}$ ) besonders erwünscht wären. Wir beschränken uns auf folgende Bemerkungen:

A. Die Ermittlung der Beginnwerte  $E_0$  des Dehnungsmoduls könnte zu kleine Werte vortäuschen. Jedenfalls nehmen die empirischen  $E_0$ - und  $E_0\lambda$ -Größen mit steigender Temperatur im allgemeinen ab, was in diesem Sinne gedeutet werden könnte. Die nach vollständigem Ablauf der beobachteten elastischen Nachwirkung vorhandenen elastischen Dehnungen liefern einen Dehnungsmodul  $E_\infty$ , der empirisch viel sicherer zu fassen ist und eine bemerkenswerte Temperaturunabhängigkeit besitzt (vgl. die letzte Spalte der Tabelle 2).

B. Für die zur Prüfung von (1) geeigneteren Beginnwerte  $G_0$  des Schubmoduls liegen noch keine direkten Bestimmungen vor. Die oben erwähnten Grenzwerte für die Poissonsche Zahl  $\mu$  gelten strenggenommen nur für den hier unerheblichen Zusammenhang zwischen  $E_\infty$  und  $G_\infty$  — da sie im wesentlichen den Moduln des bereits erstarrten Glases entsprechen werden. Die Verschiedenheiten der Aktivierungsenergien von  $\eta$  und  $\lambda$  in (4a) und (4b) lassen ungewohnte  $\mu$ -Werte durchaus möglich erscheinen.

C. Da die elastischen Dehnungen einem endlichen Wert zustreben und nicht auf Null absinken, kann die MAXWELLSche Theorie auf keinen Fall uneingeschränkt zutreffen. Es kann also noch kleinere und muß jedenfalls größere Relaxationszeiten  $\lambda$  geben außer dem von den Messungen erfaßten Relaxationsvorgang. Setzt man dementsprechend im Sinne des KUHNSchen Ansatzes (3) in das Verhältnis  $E_0\lambda$   $\eta$  anstatt des vollen Betrages von  $\eta$  nur einen Bruchteil davon ein, so gelingt es ohne Schwierigkeit, die erwartete Normalhöhe von 2·3 bis 3·0 für diese Verhältniszahl einzustellen.

D. Das Vorhandensein größerer Relaxationszeiten ist unter anderem bei außerordentlich langfristigen Viskositäts- und Leitfähigkeitsmessungen an Gläsern im Erstarrungsbereich bemerkt worden<sup>1)</sup> und bildete, wie eingangs erwähnt, auch eine der Veranlassungen zu den vorliegenden Ausführungen<sup>2)</sup>. Der Erstarrungsvorgang

<sup>1)</sup> Vgl. vor allem W. HÄNLEIN und M. THOMAS, *Glastechn. Ber.* **12** (1934) 109 bis 116, insbesondere Bild 8, 9 und 19. <sup>2)</sup> Vgl. die Aussprache-Bemerkung des Verf., *Glastechn. Ber.* **16** (1938) 198.

der Glasschmelzen erfolgt somit nicht einstufig, sondern stellt einen mehrstufigen Vorgang dar.

Mit großer Wahrscheinlichkeit darf demnach erwartet werden, daß weitergehende Messungen über das elastisch-viscose Verhalten von Glasschmelzen in ihrem Erstarrungsbereich, vor allem im Sinne von C und D, zu einer noch weitergehenden Bestätigung der MAXWELLSchen Relaxationstheorie und ihrer Erweiterung auf den Fall mehrerer Relaxationszeiten führen werden.

Unter günstigen Bedingungen sollte es daraufhin möglich sein, elastische Nachwirkungen an gedehnten oder tordierten hochviscosen Fäden aufzufinden, die von vornherein durch mindestens zwei verschiedene Relaxationszeiten bestimmt sind. Tatsächlich haben L. A. MICHELSON und V. H. STOTT die Wiedergabe ihrer länger zurückliegenden Meßergebnisse an Glasfäden mittels eines  $e$ -Faktors  $e^{-aVt}$  beschrieben, in dem die Zeit  $t$  somit nicht in der Form  $e^{-t/\lambda}$  des MAXWELLSchen Ansatzes (2) von (6) auftritt<sup>1)</sup>. Da eine Deutung dieser Zeitformel bisher nicht gelungen ist, wurde versucht, die Abweichung von  $e^{-t/\lambda}$  auf mangelnde Einstellung des inneren Gleichgewichtszustandes der Fäden zurückzuführen<sup>2)</sup>. Es zeigt sich indes, daß der von STOTT gemessene Nachwirkungsvorgang ohne diese Annahme und ohne Vermehrung der Konstantenanzahl auch mittels zweier Relaxationszeiten wiedergegeben werden kann.

## 5. Zum Mechanismus der elastischen Nachwirkung im Glaszustande.

Beim Erstarren hochviscoser Schmelzen ergeben sich grundsätzlich „eingefrorene“. Nichtgleichgewichtszustände, so daß das elastisch-viscose Verhalten der festen Gläser der MAXWELL-KUHNSchen Theorie bestenfalls nur mehr angenähert folgen würde. Doch könnte vielleicht erwartet werden, daß die Nachwirkungsvorgänge auch hier mittels einer Anzahl von Relaxationszeiten beschreibbar sind, die bestimmten molekularen Zusammenhaltsmechanismen zuzuordnen wären. Im folgenden sei daher zum Abschluß gezeigt, daß dies nicht zutrifft und daß hier ein noch allgemeinerer Nachwirkungsfall vorliegt als im echten Flüssigkeitsbereich.

<sup>1)</sup> V. H. STOTT, J. Soc. Glass Techn. **9** (1925) 207; **21** (1937) 356 bis 358. Eine ähnliche Zeitfunktion erhielt auch E. JENCKEL, Z. Elektrochem. **43** (1937) 796 bis 806, für die thermisch-elastische Nachwirkung des Volumens von Selen- und Poloniumfäden bei Einstellung ihrer inneren Gleichgewichtszustände.

<sup>2)</sup> N. W. TAYLOR, J. Soc. Glass Techn. **21** (1937) 450 bis 452.

Wie sich durch Analyse ihrer mechanischen Festigkeitseigenschaften ergeben hat, sind die festen Gläser grundsätzlich inhomogene Körper und enthalten zahlreiche submikroskopische „Kerbstellen“, die offenbar während des Erstarrungsvorganges gebildet werden<sup>1)</sup>. Durch Zugversuche mit Glasstäben bei verschiedenen Temperaturen und Belastungsgeschwindigkeiten<sup>2)</sup> ergab sich eine Abhängigkeit der Zerreißfestigkeit von diesen Versuchsbedingungen, die offenbar als eine Beeinflussung der Zerreißspannung durch rasch verlaufende elastische Nachwirkungsvorgänge anzusprechen ist. Als Sitz dieser Nachwirkungserscheinung ergab sich zwangsläufig jene durch besonders hohe Kerbwirkung ausgezeichnete Oberflächenkerbstelle, die schließlich zum Ausgangsort der entstehenden Bruchfläche wird. An dieser Kerbstelle treten bis zu 100mal höhere elastische Spannungen auf als die im Glasstabe vorhandene makroskopische Zugspannung. Die dadurch am Orte der Spannungs-„Spitze“ eintretende Energiezufuhr vermag daselbst molekulare Wanderungsvorgänge auszulösen, welche an spannungsfreien Stellen oder am Orte merklich geringerer elastischer Anspannungen nur äußerst selten oder überhaupt nicht eintreten würden. Wegen des thermischen Charakters der molekularen Diffusionserscheinungen handelt es sich hier um besondere „spannungsthermische“ Molekulare Vorgänge, durch die Formveränderungen der betroffenen Kerbstellen bewirkt werden<sup>3)</sup>.

Es liegt auf der Hand, daß derartige „spannungsthermische“ Kerbstellenveränderungen auch die gewöhnliche elastische Nachwirkung sowie ein viscoses Fließen verursachen können<sup>4)</sup>. Da eine Kerbstelle während des geschilderten Nachwirkungsvorganges in dauernder Veränderung begriffen ist, kann sie weder einen unveränderlichen „Zusammenhaltsmechanismus“ darstellen, noch eine oder mehrere bestimmte Relaxationszeiten hervorbringen. Die Gesamtheit der bei

1) Vgl. A. SMEKAL, Die Festigkeitseigenschaften spröder Körper. *Ergeb. d. ex. Naturwiss.* **15** (1936) 106 bis 188; ferner *Z. Physik* **103** (1936) 495 bis 525; *Glastechn. Ber.* **15** (1937) 259 bis 270; **16** (1938) 161, 62. 2) G. APELT, *Z. Physik* **91** (1934) 336. K. MENGELKOCH, *Z. Physik* **97** (1935) 46. M. EICHLER, *Z. Physik* **98** (1935) 280. 3) Vgl. A. SMEKAL, Die Festigkeitseigenschaften spröder Körper. *Ergeb. d. ex. Naturwiss.* **15** (1936) 106 bis 188; ferner *Z. Physik* **103** (1936) 495 bis 525; *Glastechn. Ber.* **15** (1937) 259 bis 270; **16** (1938) 161, 62.

4) Man vgl. hierzu den von R. GÜNTHER (*Elektr. Nachr. Techn.* **16** (1938) 53f.) erbrachten Nachweis, daß die innere Reibung von (bearbeiteten) Quarzkristallen von der Größe ihrer Oberfläche abhängt. (Anm. bei der Korrektur.)

irgendeiner makroskopischen äußeren Beanspruchung von „spannungs-thermischen“ Veränderungen ergriffenen Kerbstellen sollte vielmehr eine Art „Kontinuum von Relaxationszeiten“ hervorbringen, für das eine Zuordnung zu bestimmten Zusammenhaltsmechanismen im allgemeinen nicht möglich wird.

Es ist möglich, aber noch nicht gesichert, daß die geschilderten elastischen Nachwirkungsvorgänge zu den tatsächlichen Nachwirkungserscheinungen der festen Gläser nicht nur beitragen, sondern sie zur Gänze umfassen<sup>1)</sup>. Versuche über die elastische Nachwirkung von gebogenem Plattenglas in Raumtemperatur<sup>2)</sup> haben jedenfalls bestätigt, daß das Zeitgesetz der Nachwirkung hier formal durch ein Kontinuum von Relaxationszeiten wiedergegeben werden kann.

## 6. Zusammenfassung.

Im Anschluß an die KUHNSche Erweiterung der MAXWELLSchen Verknüpfung zwischen den viscosen und den elastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten sowie eigenen Erwägungen von ähnlicher Art werden folgende Ergebnisse begründet:

a) Die elastisch-viscosen molekularen Zusammenhaltsmechanismen einer Flüssigkeit sind im allgemeinen weder beständig noch voneinander unabhängig. Der normale leichtflüssige Existenzbereich scheint zwar vielfach durch beständige, nur in ihren Konzentrations-eigenschaften veränderlichen Zusammenhaltsmechanismen gekennzeichnet zu sein. Unterkühlbare Schmelzen zeigen jedoch mindestens in Unterkühlungsbereich eine Umbildung der Zusammenhaltsmechanismen, die mit der Unterdrückung des Kristallisationsvermögens zusammenhängen dürfte. Erst in einem an das Erstarrungsgebiet solcher Schmelzen angrenzenden Temperaturbereich von 50° bis 100° Mindestumfang finden sich wiederum beständige Zusammenhaltsmechanismen, mit denen auch das Einfrieren zum Glaszustand verbunden ist.

b) An Messungsergebnissen für sechs verschiedene Silicatglas-schmelzen wird gezeigt, daß die MAXWELLSche Beziehung zwischen Viscosität, Elastizität und Relaxationszeit im hochviscosen Zustande

1) Siehe Anm. 4, S. 296. 2) Herrn Generaldirektor J. VERREET von der deutschen Libbey-Owens-Gesellschaft in Gelsenkirchen danke ich verbindlichst für die Mitteilung diesbezüglicher Versuchsergebnisse, die in einer an anderem Orte erscheinenden umfassenderen Untersuchung seines Werkes enthalten sind.

größenordnungsmäßig befriedigend erfüllt ist und daher zur Abschätzung von Einfrierviscositäten (KÜHN) benutzt werden kann.

c) Die quantitative Erfüllung der MAXWELLSchen Beziehung wird hierbei durch das Vorhandensein weiterer Relaxationszeiten beeinträchtigt. Der Einfriervorgang ist im allgemeinen mit einer Mehrzahl von Zusammenhaltsmechanismen und zugehörigen Relaxationszeiten verknüpft.

d) Am Beispiel der elastischen Nachwirkung im festen Glaszustand wird gezeigt, daß auch die Einführung mehrerer veränderlicher Zusammenhaltsmechanismen noch keine zureichende Beschreibung der Tatsachen zu geben braucht. Die molekularen Zusammenhaltsmechanismen des festen Glases verändern sich durch ihre Betätigung, so daß man ein „Kontinuum von Relaxationszeiten“ erhält, dem bestimmte einzelne Zusammenhaltsmechanismen nicht mehr zugeordnet werden können.

Längenfeld im Oetztal, 6. August 1939.



# Über die Absorptionsspektren einiger Benzolderivate im nahen Ultraroten bei großen Schichtdicken.

Von

K. Rumpf und R. Mecke.

(Mitteilung aus dem Institut für theoretische Physik  
der Universität Freiburg i. Br.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 7. 39.)

Es wurden mit Schichtdicken von 1 bis 3 m untersucht: Benzol, Phenol, Nitrobenzol, Anilin, Toluol, Xylol, Naphthalin, Tetralin, Dekalin, Cyclohexanon und Dioxan. Eine Diskussion der vorliegenden Gesamtergebnisse zeigte: 1. Die sechs Wasserstoffatome des Benzolrings befinden sich vermutlich nicht in der Ringebene. 2. Die Koppelung der *CH*-Valenzschwingungen ist im Benzol sehr klein, so daß konstitutionelle Einflüsse verschiedener Substituenten besonders leicht erfaßt werden können, Kombinationsbanden der *CH*-Frequenz mit anderen Eigenfrequenzen jedoch nur sehr schwach auftreten. Die *NO*<sub>2</sub>- und *OH*-Gruppe bewirken eine geringe Bindungsverfestigung, die *NH*<sub>2</sub>- und *CH*<sub>3</sub>-Gruppe eine Bindungslockerung der *CH*-Valenz. Gefunden wurden Kombinationsbanden mit den Ringfrequenzen 1000, 1250, 1430 und 1600 cm<sup>-1</sup>, die auch im RAMAN-Spektrum als stabile Ringfrequenzen beobachtet werden.

In der vorliegenden Arbeit<sup>1)</sup> sollen im weiteren Verlauf der Untersuchungsreihe über die ultrarote Absorption organischer Verbindungen die Banden einiger Benzolderivate im nahen photographischen Ultrarot studiert werden. Hierbei kam es weniger auf die zum Teil schon lange bekannten Oberschwingungen der *CH*-Bindung als auf die in diesem Gebiet kaum untersuchten Kombinations- und Nebenbanden an. Vor allem sollte aber ein Beitrag zu der noch wenig geklärten Frage nach der Größe und der Natur der valenzchemisch nicht mehr deutbaren Wechselwirkung der einzelnen Bindungen aufeinander geliefert werden, d. h. es sollte die innere Betätigung derjenigen Kräfte untersucht werden, die bei ihrer Wirkung nach außen hin in der Regel unter dem Sammelbegriff der VAN DER WAALSSchen Kräfte zusammengefaßt werden.

Zu diesen Untersuchungen stand uns ein großer Einprismenspektrograph eigener Konstruktion zur Verfügung, dessen Dispersion bei einer Kamera-Brennweite von 50 cm und einer Lichtstärke von

<sup>1)</sup> „D 25“.

1:5 bei  $\lambda = 5000 \text{ \AA}$  rund  $80 \text{ \AA/mm}$ , abfallend zu  $460 \text{ \AA/mm}$  bei  $9000 \text{ \AA}$  betrug. Als Aufnahmematerial dienten Agfa-Infrarotplatten max. 750, 850, 950  $m\mu$ , die mit Ammoniak und Soda übersensibilisiert<sup>1)</sup> wurden. Die erreichbare Meßgenauigkeit schwankt, abhängig von der Bandenbreite, zwischen  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$  und  $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ . Die festen Substanzen wurden 3 mol. in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, denn dieser zeigt im untersuchten Bereich keinerlei eigene Absorption.

Wegen der außerordentlich schwachen Absorption der Kombinationsbanden mußten Schichtdicken bis zu 3 m gewählt werden. Dieses

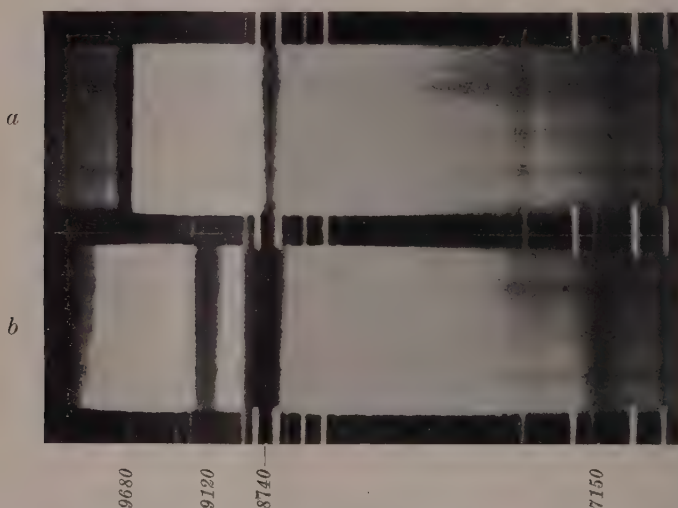


Fig. 1. Absorptionsspektrum ( $\lambda\lambda$  10000 bis 7000  $\text{\AA}$ ) von *a* Phenol, *b* Toluol.

bedingte die Überwindung einiger apparativer Schwierigkeiten in der genügenden Ausleuchtung des Spektrographen. Als Absorptionsrohre dienten Glasröhren mit einer lichten Weite von etwa 2 cm. Die Substanzen wurden uns in liebenswürdiger Weise von der I.G. Farbenindustrie Ludwigshafen zur Verfügung gestellt.

Sämtliche Benzolderivate zeigen bereits mit relativ kleinen Schichtdicken zwei schmale charakteristische Absorptionsbanden bei  $\lambda$  8720 und  $\lambda$  7120, die als dritte und vierte *CH*-Oberschwingung leicht zu deuten sind (siehe Fig. 1). Ihre große Schärfe (Halbwerts-

<sup>1)</sup> R. MECKE und A. ZOBEL, Z. wiss. Photograph. **36** (1937) 59.

breite etwa 100 Å) machen sie besonders geeignet zur Feststellung geringer Frequenzverschiebungen. Auch bei größeren Schichtdicken verbreitern sie sich nur wenig, so daß schwache Absorptionsbanden in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft noch festgestellt werden können. Gerade aus diesem Grunde wählten wir die Benzolderivate zur Untersuchung der eingangs erwähnten Aufgaben.

I. Die Problemstellung ist dabei die folgende:

Die potentielle Energie der sechs äußeren Valenzen des Benzolringes wollen wir in Erweiterung der MORSEschen Formel für das zweiatomige Molekül durch die folgende Gleichung darstellen:

$$P = \left. \begin{aligned} &\sum_i^6 D_i (1 - e^{-a_i q_i})^2 + \sum_i^6 \sum_k^6 a_{ik} \sqrt{D_i D_k} (1 - e^{-a_i q_i}) (1 - e^{-a_k q_k}) \\ &- \sum_i^6 \sum_k^6 \frac{\mu_i \mu_k}{r_{ik}^3} \cos(\mu_i \mu_k). \end{aligned} \right\} \quad (i \neq k) \quad (1)$$

Der erste Ausdruck in dieser Gleichung stellt die potentielle Energie der unter sich freien Valenzschwingungen<sup>1)</sup> dar, der zweite bringt die gegenseitige Wechselwirkung der einzelnen Schwingungen, bedingt durch ihre mechanische Koppelung an den Benzolring. Der dritte Ausdruck enthält zusammengefaßt das Potential der COULOMBschen Kräfte, das sich in seinem Einfluß auf die sechs Schwingungsordinaten  $q_i$  noch in einen Induktions- und einen Richtungseffekt der Bindungsmomente  $\mu_i$  zerlegen läßt, je nachdem die Beiträge dieses Potentials zu den Normalkoordinaten die Differentialkoeffizienten

$$\partial^n \mu_i / \partial q_{ik}^n \quad \text{bzw.} \quad \partial^n \mu_k / q_i^n$$

enthalten oder nicht. Beschränken wir uns zunächst auf die Grundschwingung, d. h. auf den rein harmonischen Potentialansatz, so läßt sich dieser in die folgende Form bringen<sup>2)</sup>:

$$P_0 = 2\pi^2 \sum_i^6 m_i v_i^2 (1 + \varepsilon_{ii}) q_i^2 + \sum_i^6 \sum_k^6 \varepsilon_{ik} \sqrt{m_i \cdot m_k} v_i v_k q_i q_k, \quad (i \neq k) \quad (2)$$

in der die  $\varepsilon_{ii}$  und  $\varepsilon_{ik}$  die „Störangsglieder“ der freien Schwingung darstellen. Im Falle des 6-symmetrischen Benzolringes liefert die Lösung der Schwingungsgleichung<sup>3)</sup> vier verschiedene Eigenfrequenzen, von denen zwei zweifach entartet sind. Tabelle 1 bringt

<sup>1)</sup> Sie enthalten also noch den Kopplungseinfluß mit der Ringbindung.

<sup>2)</sup>  $v_i$  = Eigenfrequenz der freien Schwingung,  $m_i$  ihre reduzierte Masse.

<sup>3)</sup> R. MECKE, Z. Physik **104** (1937) 291. Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys. **9**, II (1933) 341.

das Resultat, und zwar in der ersten Spalte als Hinweis auf die Schwingungstype die Bezifferung der Benzolschwingungen nach WILSON-KOHLRAUSCH<sup>1)</sup> (Fig. 2); in der zweiten Spalte die additiv

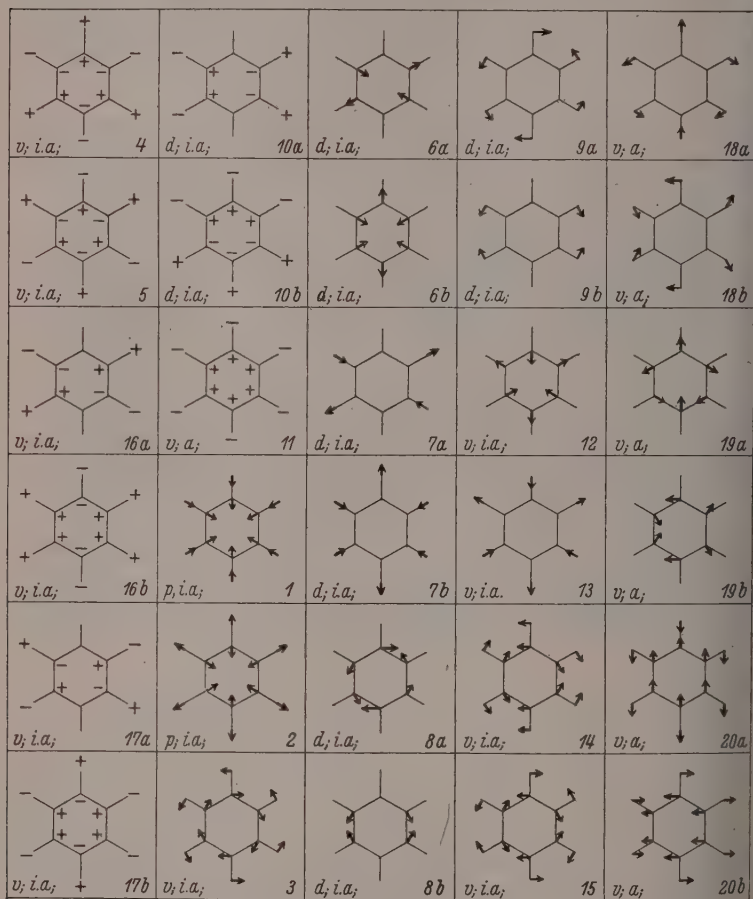


Fig. 2. Schwingungsformen des Benzols (WILSON, KOHLRAUSCH).

aus den Kopplungsgliedern  $\varepsilon_{ik}$  sich ergebende relative Frequenzaufspaltung. Die nächste Spalte enthält die Symmetrieeigenschaften und

<sup>1)</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 305 bis 317  
E. B. WILSON, Physic. Rev. **46** (1934) 146.

Auswahlregeln für das RAMAN-Spektrum (polarisiert, depolarisiert, verboten) und das Ultrarotspektrum (aktiv und inaktiv), gültig allerdings nur für den Fall, daß die sechs Wasserstoffatome sich ebenfalls in der Ringebene befinden.

Tabelle 1. Eigenfrequenzen der *CH*-Bindungen im Benzol.

Schwingungsform	$2\Delta\nu/\nu$	Auswahl	$\nu$ beob.	$\varepsilon_{ik}$ ber.
Nr. 2	$+2\varepsilon_{12} + 2\varepsilon_{13} + \varepsilon_{14}$	$s_6 (A)$ p ia	3063 <i>Ra</i>	$\varepsilon_{12} = +0.004_2$
„ 13	$-2\varepsilon_{12} + 2\varepsilon_{13} - \varepsilon_{14}$	$s_3 (B)$ v ia	3075 <i>UR</i>	$\varepsilon_{13} = 0.000$
„ 7 a, b	$-\varepsilon_{12} - \varepsilon_{13} + \varepsilon_{14}$	$s_2 (E_g)$ dp ia	3045 <i>Ra, UR</i>	$\varepsilon_{14} = -0.012$
„ 20 a, b	$+\varepsilon_{12} - \varepsilon_{13} - \varepsilon_{14}$	$a (E_{gt})$ v a	3095 <i>UR</i>	
$\sum \nu_i/6$	0		3070	

Die Tatsache aber, daß an Stelle einer einzigen ultraroten Absorptionsbande drei Banden<sup>1)</sup> gefunden werden, beweist eindeutig, daß bezüglich der *CH*-Valenzen das Molekül nicht die erforderliche Symmetrie  $D_{6h}$  besitzt, also zum mindesten nicht völlig eben sein kann. Die einfachste Modellannahme, die sowohl mit dem RAMAN-Befund, als auch mit dem Ultrarotspektrum in Einklang gebracht werden kann, ist nun diejenige, bei der die sechs *CH*-Valenzen und nur diese abwechselnd nach oben und unten aus der Ringebene herausragen<sup>2)</sup>. Spalte 4 bringt die unter diesem Gesichtspunkt leicht durchführbare Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den vier Schwingungstypen. Aus ihr lassen sich die Kopplungskoeffizienten  $\varepsilon_{ik}$  mit einer für das Folgende völlig hinreichenden Genauigkeit abschätzen. Dabei stellt sich heraus, daß die Wechselwirkung zwischen den auf der gleichen Seite sich befindenden Wasserstoffatomen (1,3,5) praktisch null ist. Die benachbarten Wasserstoffe (1,2 und 1,6) zeigen eine geringe positive, die sich gegenüberliegenden (1,4) hingegen eine erheblich größere, und zwar negative Wechselwirkung. Dieses Ergebnis lehrt uns aber, daß es sich hierbei nicht um eine rein mechanische Kopplung handeln kann, denn diese läßt sich auf Grund des Molekülmodells leicht abschätzen<sup>3)</sup>: Bei einer Kettenbindung vom

<sup>1)</sup> T. T. FOX und A. E. MARTIN, Proc. Roy. Soc. London (A) **167** (1938) 257. Hervorgerufen durch die gegenseitige Abstoßung der  $H^+$ -Protonen. Im Falle des Wasserstoffes dürften diese abstoßenden Kräfte größer sein als die Kräfte der Elektronen, die die Ringebene stabilisieren. <sup>3)</sup> R. MECKE, Z. Physik **99** (1936) 217.



Typus  $H-C_n-H$  mit dem Kettenwinkel  $q$  ergibt sich nämlich eine Kopplung vom Betrage

$$a_{ik} = \frac{m_H}{m_H + m_C} \cos q \left[ \frac{1}{2} \cos q \frac{\nu_{CC}^2}{\nu_{CH}^2 - \nu_{CC}^2} \right]^{n-1} \quad (3)$$

somit nach Einsetzen der Zahlenwerte  $\cos q \leq -1$  2.  $\nu_{CH} < 1500$  als obere Grenzen

$$\alpha_{12} = +0.003 \quad \alpha_{13} = -0.0002_4 \quad \alpha_{14} = +0.00002.$$

Sie liefern für die Orthostellung keinen nennenswerten Betrag und können für die Para- und Metastellung vollständig vernachlässigt werden. Ebenso kann es sich bei der Kopplung nicht um einen einfachen Richteffekt der Bindungsmomente handeln, da in diesem Fall die Parastellung wegen des größeren Abstandes der Momente einen kleineren Einfluß aufweisen müßte, als die Orthostellung. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß zwei Substituenten sich immer dann, und zwar induktiv am stärksten beeinflussen, wenn sie sich in Parastellung gegenüber befinden. Die Berechnung der Komponentenaufspaltung gilt allerdings nur für die Grundschiwingung. Bei den Oberschwingungen tritt, wie an anderer Stelle bereits ausführlich gezeigt und bewiesen wurde<sup>1)</sup>, infolge der Anharmonizität der Schwingung eine weitgehende Entkopplung auf, und zwar wird dann die Komponentenaufspaltung von der Größenordnung:

$$\Delta\nu = \pm \frac{2\nu\nu_0x}{(v-1)!} \cdot \left( \frac{\varepsilon_{ik}\nu_0}{4x\nu_0} \right)^v$$

Setzt man die beobachteten Werte ( $\varepsilon_{ik}\nu_0 < 37$ ,  $\nu_0x = 60$ ) hier ein, so ergeben sich für die dritte und vierte Oberschwingung Aufspaltungsbeträge, die unterhalb  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  liegen. Die bei sämtlichen Derivaten beobachtete Schärfe der Benzolbanden ist daher ein sicheres Kriterium für die stattgefundene Entkopplung der  $CH$ -Bindungen. In Einklang hiermit stehen auch unsere Beobachtungen an den  $CH$ -Schwingungen aliphatischer Verbindungen, bei denen stets infolge der wesentlich engeren Kopplung der  $CH$ -Valenzen in den  $CH_2$ - und  $CH_3$ -Gruppen stark verbreiterte Banden beobachtet werden. Wir können also feststellen, daß in den Oberschwingungen die aromatische  $CH$ -Bindung weitgehendst unabhängig schwingt, und daß daher eine beobachtete Verlagerung dieser Banden bei den einzelnen Benzolderivaten stets als induktive, d. h. konstitutionelle Wirkung des Substituenten auf die  $\varepsilon_{ii}$ -Glieder der  $CH$ -Bindungsfestigkeit aufgefaßt werden kann.

<sup>1)</sup> R. MECKE, Z. Physik **99** (1936) 217.

Derartige Frequenzverlagerungen konnten in allen von uns untersuchten Fällen festgestellt werden. Da sie aber recht gering sind, wurden in Tabelle 2 nur ihre Mittelwerte aus der dritten und vierten Oberschwingung angegeben.

Tabelle 2. Mittlere Frequenzverlagerung von  $4\nu_{CH}$  und  $5\nu_{CH}$  einiger Benzolderivate gegen Benzol.

Verbindung		$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
Nitrobenzol . . . . .	$C_6H_5 \cdot NO_2$	+ 150
Phenol . . . . .	$C_6H_5 \cdot OH$	+ 35
Naphthalin . . . . .	$C_{10}H_8$	- 15
Anilin . . . . .	$C_6H_5 \cdot NH_2$	- 25
Toluol . . . . .	$C_6H_5 \cdot CH_3$	- 35
Xylol <sup>1)</sup> . . . . .	$C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$	- 70
Tetralin . . . . .	$C_{10}H_{12}$	- 70

Genauere Untersuchungen dieser Verschiebung an Hand eines größeren Materials stehen kurz vor dem Abschluß und werden später diskutiert werden. Hier wollen wir lediglich feststellen, daß die Verlagerung im wesentlichen vom elektropositiven bzw. -negativen Charakter des Substituenten abhängt, und daß sich die folgende „Spannungsgreihe“ aufstellen läßt:



in welcher die elektronegative Nitrogruppe eine Bindungsverfestigung, die positive  $CH_3$ -Gruppe eine Bindungslockerung bedingt. Eine Proportionalität zwischen Frequenzverschiebung und Dipolmoment der Verbindung, wie sie im Falle eines einfachen Richteffektes der Bindungsmomente gefordert wird, scheint nicht zu bestehen.

II. Ein weiteres Kriterium für die Kopplungsstärke gleichartiger Bindungen bildet das mehr oder weniger starke Auftreten von Nebenzuständen. Hierunter versteht man folgende Erscheinung<sup>2)</sup>:

Bei loser Kopplung und großer Anharmonizität ist unser Energieausdruck der Schwingung in erster Näherung darstellbar durch

$$\sum_i^6 [h\nu_i(v_i + \frac{1}{2}) - h\nu_i x_i(v_i + \frac{1}{2})^2].$$

Gleichzeitig wird eine Oberschwingung stets definiert durch Angabe der Quantensumme  $\sum v_i = v$ .

<sup>1)</sup> Isomeren-Gemisch.

<sup>2)</sup> Siehe auch R. MECKE, Z. Physik **99** (1939) 217.

Liegt nun vollständige Entkopplung vor, so konzentriert sich die gesamte Schwingungsenergie auf eine einzige Bindung und das Spektrum gleicht dem einer einzigen Valenzschwingung, nur daß jede Bande wegen der  $n$ -Verteilungsmöglichkeiten auf die  $n$ -Valenzen  $n$ -fach entartet ist; die Banden besitzen somit eine  $n$ -fache Intensität<sup>1)</sup>. Besteht aber eine, wenn auch lose Kopplung zwischen den einzelnen Bindungen, so ist eine Verteilung der Schwingungsenergie auf mehrere Valenzen möglich. Derartige Kombinationsbanden von unter sich gleichen Valenzschwingungen, die — wie alle Kombinationsbanden — nur eine geringe Intensität aufweisen, bezeichnen wir als „Nebenbanden“. Sie treten nämlich als schwache Begleiter der „Hauptbande“ auf ihrer kurzwelligen Seite auf, ihre Abstände von dieser lassen sich aus der Anharmonizität leicht berechnen. Auch sie sind wegen der verschiedenen Verteilungsmöglichkeiten mehrfach entartet; im übrigen hängt ihre relative Intensität zur Hauptbande lediglich vom Kopplungsgrad ab. Tabelle 3 zeigt im Falle des Benzols die Verteilungsmöglichkeiten der Schwingungsenergie auf sechs Oszillatoren, die Abstände der diesen entsprechenden Nebenbanden von der Hauptbande und ihren Entartungsgrad.

Tabelle 3. Verteilungsmöglichkeiten der Schwingungsenergie auf sechs gleiche Oszillatoren.

Verteilung auf	Quantenzahlen $\sum v_i = 4$	Entartung $n = 6$	Abstand $\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
1 Oszillator	4 0 0 0 0 0	$n = 6$	0
2 Oszillatoren	3 1 0 0 0 0	$2 \binom{n}{2} = 30$	$6\nu_0 x = 360$
2 Oszillatoren	2 2 0 0 0 0	$\binom{n}{2} = 15$	$8\nu_0 x = 480$
3 Oszillatoren	2 1 1 0 0 0	$3 \binom{n}{3} = 60$	$10\nu_0 x = 600$
4 Oszillatoren	1 1 1 1 0 0	$\binom{n}{4} = 15$	$12\nu_0 x = 720$

An einfachen Molekülen ( $H_2O$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_4$ ) sind derartige Banden bereits früher nachgewiesen worden. Wir haben daher nach ihnen auch bei den Benzolderivaten gesucht. Trotz Verwendung ganz erheblicher Schichtdicken von mehreren Metern fanden wir aber nur in drei Fällen schwache Andeutungen, nämlich beim Benzol im Ab-

<sup>1)</sup> Diese Intensitätsregel konnte neuerdings durch photoelektrische Messungen bei den Benzolderivaten vollauf bestätigt werden.

stand von  $440\text{ cm}^{-1}$  und beim Toluol und Xylol im Abstand von  $530\text{ cm}^{-1}$ . Gegenüber der Erwartung ist dieser Abstand von der Hauptbande etwas reichlich groß, außerdem liefert das RAMAN-Spektrum eine Eigenfrequenz des Benzolringes ( $\gamma$ -Schwingung) bei  $530\text{ cm}^{-1}$ . Es besteht somit noch die Möglichkeit, daß es sich hier um Kombinationsbanden mit derartigen  $\gamma$ -Deformationsschwingungen handelt (siehe unten). Hingegen fanden wir bei der  $NH$ -Schwingung des Anilins sichere Andeutungen derartiger Nebenbanden, und zwar bei der zweiten Oberschwingung  $\Delta\nu = 290 \sim 4\nu_0x^1$ ) und bei der dritten Oberschwingung  $\Delta\nu = 410 \sim 6\nu_0x$  Beträge, die mit dem beobachteten Wert  $\nu_0x = 70\text{ cm}^{-1}$  gut im Einklang stehen. Bei den aliphatischen  $CH$ -Bindungen der Benzolderivate werden die Nebenbanden leider durch die Benzolbande überdeckt und sind nicht nachweisbar. Jedenfalls können wir feststellen, daß — falls beim Benzol Nebenbanden überhaupt auftreten — dieselben außergewöhnlich schwach sein müssen. Somit darf auch hier die Kopplung der  $CH$ -Valenzen unter sich als besonders lose angenommen werden.

III. Die Frage, welche Frequenzen überhaupt untereinander Kombinationen bilden können, ist bisher wenig Gegenstand von systematischen Untersuchungen gewesen, obwohl derartige Banden häufig beobachtet werden. Ihre richtige Zuordnung ist wegen der zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten außerordentlich erschwert und bisher mit Sicherheit auch nur bei einfachen Verbindungen gelungen (z. B.  $H_2O$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO_2$ ). Beim Benzol dürfte daher nur eine umfassende Untersuchung möglichst vieler Derivate und die Feststellung von „charakteristischen“ Banden zum Ziele führen; ein Verfahren, das sich bei der Zuordnung der Benzollinien im RAMAN-Spektrum als außerordentlich erfolgreich erwiesen hat. Bei der  $CH$ -Grundschwingung sollte man nun — allerdings nur unter der Annahme eines ebenen Modells (Symmetrie  $D_{6h}$ ) — rein mechanisch betrachtet vor allem Kombinationen zwischen denjenigen Schwingungen erwarten, die zur gleichen Symmetrieklasse gehören. Es sind dies die in Tabelle 4 angegebenen Schwingungen, deren Zuordnung heute gesichert sein dürfte.

Die totalsymmetrischen Schwingungen der Klasse  $s_6(A)$  sind selbstverständlich im Ultraroten inaktiv, ebenso aber auch Schwingungen der Klasse  $s_3(B)$  und  $s_2(E_g)$  für ein vollständig ebenes Molekül.

<sup>1)</sup> Nach Messungen von R. FREYMAN, Ann. Chim. Physique **20** (1933) 243.

Tabelle 4.

Eigenfrequenzen von der Symmetrie der  $CH$ -Schwingungen.

Symmetrie <sup>1)</sup>	$\nu_{CH}$	$\nu_{CC}$	$\delta_{CH}$	$\delta_{CC}$
$s_6(A)$	3063	993	—	—
$s_3(B)$	3075	—	—	1000
$s_2(E_g)$	3045	1600	1175	607
$a(E_u)$	3095	1480	1030	—

Bei den Oberschwingungen, wo die anharmonische Entkopplung die  $s_6$ - und  $s_3$ -Symmetrie stört, darf man bezüglich der  $CH$ -Bindung lediglich die Symmetrie  $C_{2v}$  eines Monoderivates  $C_6H$  annehmen und kann dann nur noch unterscheiden zwischen solchen Schwingungen, die ein Schwingungsmoment parallel zur  $CH$ -Valenz aufweisen ( $s_2$  bzw.  $\pi$ ) und solchen, die senkrecht hierzu schwingen ( $a$  bzw.  $\sigma$ ). Zur

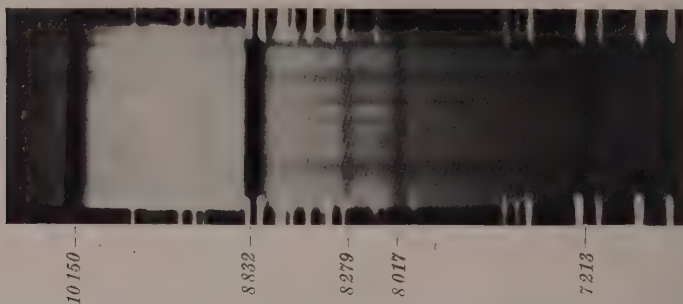


Fig. 3. Absorptionsspektrum (22 10200 bis 7000 Å) von Chloroform.

ersteren Klassen gehören die Ringfrequenzen Nr. 1, 6b, 8b, 12 und 19a, zur letzteren die Ringfrequenzen Nr. 6a, 8a, 15 und 19b sowie sämtliche  $\delta_{CH}$ -Schwingungen in der Benzolebene und die  $\gamma$ -Schwingungen senkrecht zur Ebene. Von den neun Ringfrequenzen dürften heute die acht Frequenzen  $\delta_{CC}$  607 (Nr. 6a, b),  $\nu_{CC}$  993 (Nr. 1),  $\delta_{CC}$  1000 (Nr. 12),  $\nu_{CC}$  1480/1430 (Nr. 19a, b) und  $\nu_{CC}$  1600/1580 (Nr. 8a, b) als gesichert gelten<sup>2)</sup>. Lediglich die Frequenz Nr. 14 ist zur Zeit noch unbekannt. Ebenso gesichert ist die Frequenz  $\nu_{CH}$  850

<sup>1)</sup> Symmetriebezeichnung vgl. R. MECKE im Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys. 1, II (1933) 341 ( $s_6$ ,  $a$ ) und K. W. F. KOHLRAUSCH, SMEKAL-RAMAN-Effekt, Ergsbd. 9938 ( $A$ ,  $B$ ,  $E_g$ ,  $E_u$ ). <sup>2)</sup> Siehe K. W. F. KOHLRAUSCH, loc. cit.



(Nr. 10a, b) und  $\delta_{CH}$  1175 (Nr. 9a, b). In dieser Größenordnung [ $\gamma_{CH} \sim 800$  und  $\delta_{CH} \sim 1100$ ] dürften auch die anderen  $CH$ -Deformationsschwingungen liegen, während die  $\gamma_{CH}$ -Schwingungen den Bereich um 500 einnehmen. Sie sind bezüglich ihres Schwingungscharakters aber noch nicht gut genug untersucht, um eine sichere Zuordnung hier vornehmen zu können. Um festzustellen, welche Frequenzen vorwiegend mit den  $CH$ -Schwingungen kombinieren, haben wir zunächst Chloroform ( $CHCl_3$ ) untersucht, bei dem sämtliche Eigenfrequenzen des Moleküls eindeutig festliegen. Unser Ergebnis (Fig. 3, Tabelle 5) zeigt, daß mit nennenswerter Intensität lediglich die beiden  $\sigma$ -Schwingungen ( $\nu_{CH}$  755 und  $\delta_{CH}$  1150 letztere mit stärkerer Intensität) Kombinationen mit  $CH$ -Oberschwingungen bilden.

Tabelle 5. Absorptionsspektrum des Chloroforms.

$\nu$	$\nu_{CH}$	$\nu_{CH} + \nu_{CCl}(\sigma)$	$\nu_{CH} + \delta_{CH}(\sigma)$
3	8730 <sup>1)</sup>	9460	9850
4	11315	12075	12470
5	13860	—	—
$\Delta\nu$	750	1160	
$Ra$	765	1216	

Ähnliche Resultate wurden bereits früher beim  $H_2O$  und  $C_2H_2$  gefunden, die darauf hinweisen, daß zueinander orthogonale Schwingungstypen besonders gern zur Kombination neigen, ohne aber andere Kombinationen völlig auszuschließen. Bei den Benzolderivaten sind nun die beobachteten Kombinationsbanden ganz wesentlich schwächer und wegen dieser geringen Absorptionsfähigkeit können wir im folgenden vorläufig nur eine etwas lückenhafte und daher mehr statistische Übersicht über die Kombinationsbanden geben und müssen manche Frage offen lassen. Außer den bereits erwähnten schwachen Banden im Abstand von rund 500 cm von der dritten  $CH$ -Schwingung, die unter Umständen Kombinationen mit einer  $\gamma$ -Schwingung des Ringes darstellen können, fanden wir nur noch beim Benzol eine Bande ( $12185\text{ cm}^{-1}$ ), deren Abstand von  $710\text{ cm}^{-1}$  auf eine  $\gamma$ -Schwingung des  $CH$  schließen läßt. Hingegen fanden wir bei  $3\nu_{CH}$  und  $4\nu_{CH}$  9mal den durchschnittlichen Frequenzabstand  $1000\text{ cm}^{-1}$ , 5mal  $1240\text{ cm}^{-1}$ , 5mal  $1430\text{ cm}^{-1}$  und 6mal  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>1)</sup> Messung nach T. W. ELLIS, *Physic. Rev.* **28** (1926) 25.

Tabelle 6 bringt den Vergleich dieser Messungen mit den entsprechenden „stabilen“ RAMAN-Linien.

Tabelle 6.

Vergleich beobachteter Frequenzdifferenzen mit RAMAN-Linien.

Schwingungs- type	Nr. 2 $s_3(B)$	Nr. 1 ( $\nu_{CC}$ ) $s_6(A)$		?		Nr. 19 a, b ( $\nu_{CC}$ ) $a(E_u)$		Nr. 8 a, b ( $\nu_{CC}$ ) $s_2(E_g)$	
	$Ra$	$Ra$	$UR$	$Ra$	$UR$	$Ra$	$UR$	$Ra$	$UR$
Benzol . . . .	—	993	960	—	1290	1480	1375	{ 1606 } 1585	1600
Nitrobenzol .	1000	1025	1035	—	—	{ 1480 } 1409	1320?	{ 1586 } 1525	1545
Phenol . . . .	998	1025	970	1253	1265	—	—	1599	—
Anilin . . . .	996	1028	ü	1272	(1200 ü)	—	—	1601	1600
Toluol . . . .	1002	1030	1000	1209	1245	1442	1430	{ 1604 } 1584	—
Xylol . . . .	1000	1035	1000	1225	1210	1450	1455	{ 1612 } 1584	1640
Tetralin . . .	—	1038	—	1204	—	{ 1456 } 1433	—	{ 1602 } 1583	—
Mittel . . . .	1000	1030	1000	1235	1240	{ 1478 } 1424	1420	{ 1597 } 1577	1600
	$\pi$	$\pi$		$\sigma$		$\sigma, \pi$		$\sigma, \pi$	

Bei der Frequenz 1000 dürfte es sich um die totalsymmetrische Ringschwingung Nr. 1 handeln, die beim Benzol den Wert 993 besitzt und sich bei den Derivaten auf 1030 erhöht. Anzeichen einer derartigen Erhöhung scheinen auch bei unseren Messungen vorzuliegen, obwohl dieselben nicht denjenigen Anspruch auf Genauigkeit erheben können, der zur Entscheidung dieser Frage notwendig wäre. Ebenso dürften die beobachteten Frequenzabstände 1420 und 1600 mit den beiden Ringfrequenzen 19a, b und 8a, b identisch sein, so daß die  $CH$ -Oberschwingungen jedenfalls mit drei Ringschwingungen kombinieren. Unsicher bleibt die Deutung der Frequenz 1240, die auch im RAMAN-Spektrum eine stabile Linie ist. Für eine  $\delta_{CH}$ -Schwingung erscheint sie uns etwas reichlich groß. Wir möchten fast vermuten, daß es sich um die noch gesuchte letzte Ringfrequenz Nr. 14 handelt. Modellmäßig sollte dieselbe allerdings noch größer als die Frequenz Nr. 8 (1600) sein und nach Rechnung von KOHLRAUSCH bei etwa 1800 liegen. Bei den RAMAN-Untersuchungen der zahlreichen Benzolderivate (über 250) sind jedoch niemals Anzeichen einer derartigen Frequenz gefunden worden. Da ein völliges Fehlen dieser

Linie bei sämtlichen Derivaten höchst unwahrscheinlich ist, so kommt man auf den Verdacht, daß diese Linie sich unter den  $\delta_{CH}$ -Frequenzen verbirgt. Die naheliegendste Deutung wäre dann, die RAMAN-Frequenz<sup>1)</sup> 1240 als die fehlende Ringschwingung anzunehmen, dies um so mehr, als dann sämtliche Ringvalenzschwingungen mit der  $CH$ -Frequenz kombinieren. Allerdings würde die Größe dieser Frequenz eine Kräfteverteilung im Benzolring voraussetzen, die von den bisherigen Annahmen abweicht. Wir möchten die Deutung dieser Linie vorläufig noch offen lassen.

IV. Als Abschluß unserer Untersuchungen bringen wir in der letzten Tabelle noch eine Zusammenstellung sämtlicher gemessener  $XH$ -Schwingungen unserer Benzolderivate, ergänzt durch einige gesättigte Ringsysteme (Dekalin  $C_{10}H_{18}$ , Cyclohexanon  $C_6H_{10}O$  und Dioxan  $C_4H_8O_2$ ) zwecks Vergleichs der  $CH_{al}$ -Schwingungen. Außerdem wurde noch eine Reihe aliphatischer Verbindungen untersucht. Da die Verhältnisse hier jedoch wenig geklärt sind, verzichten wir auf eine Wiedergabe dieser Messungen. In Tabelle 7 wurden noch zwecks Vervollständigung des Zahlenmaterials die entsprechenden vorliegenden Ultrarotmessungen und unterhalb 7000 Å einige Messungen von ELLIS<sup>2)</sup> aufgenommen. Wegen der erheblich geringeren

Tabelle 7.  $XH$ -Schwingungen cyklischer Verbindungen.

$\nu$	$C_6H_6$	$C_6H_5 \cdot NO_2$	$C_6H_5 \cdot OH$	$C_6H_5 \cdot NH_2$	$C_6H_5 \cdot CH_3$	$C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$	$C_{10}H_8$	$C_{10}H_{12}$
$\left. \begin{array}{l} 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{array} \right\} \nu_{CH_{ar}}$	(5950) (8770) 11475 14005 16445 (18790) (21000)	(5880) (8850) 11580 14205 — — —	(5935) (8770) 11485 14060 — — —	(5950) (8770) 11440 13990 (16440) — —	(5880) (8735) 11435 13980 (16440) — —	(5950) (8775) 11410 13930 — — —	— — 11450 14010 — — —	— — 11390 13935 — — —
	$C_6H_5 \cdot OH$	$C_6H_5 \cdot NH_2$	$C_6H_5 \cdot CH_3$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_{10}H_{12}$	$C_{10}H_8$	$C_6H_{10}O$	$C_4H_8O_2$
$\left. \begin{array}{l} 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \end{array} \right\} \nu_{XH}$	(7050) 10332 13435 —	(6665) (9716) 12640 (15430)	(5880) (8660) 10960 13370	(5950) (8545) 10960 13435	— — 10805 13205	— — 10753 13160	(5832) (8355) 10916 13365	— — 11040 13485

<sup>1)</sup> Eine Frequenz dieser Größe scheint auch noch bei den Hexaderivaten vorhanden zu sein, bei denen die Deutung als  $\delta_{CH}$ -Schwingung wegfällt.

<sup>2)</sup> T. W. ELLIS, Physic. Rev. **32** (1928) 906, Werte geklammert in Tabelle 7.

Meßgenauigkeit können diese Frequenzwerte, besonders die der ersten und zweiten Oberschwingung, jedoch nur begrenzt zu Vergleichszwecken herangezogen werden.

Vorliegende Untersuchungen wurden unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft, die beide Forschungsmittel zur Verfügung stellten: von der Agfa, Wolfen, durch Überlassung ihrer Ultrarotplatten und von Herrn Dr. E. HOCHHEIM, I. G. Farbenindustrie Oppau, durch Bereitstellung von Einrichtungen seines Laboratoriums. Allen Förderern sei auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

Freiburg, Juli 1939.

# Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Chloral.

Von

W. A. Alexander und H.-J. Schumacher.

(Eingegangen am 16. 8. 39.)

Es wird die photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Chloral bei Temperaturen von 70° und 90° C untersucht. Die Reaktion ist homogen. Sie ist eine Kettenreaktion und verläuft nach der Bruttogleichung:



Die Reaktionsgeschwindigkeit ist unabhängig vom Gesamtdruck, dem Druck der Reaktionsprodukte und, bis herab zu Drucken von wenigen Millimetern Quecksilber, auch vom Chloral- und Sauerstoffdruck. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$-\frac{d[\text{CCl}_3\text{CHO}]}{dt} = k[J_{\text{abs.}}].$$

Die Quantenausbeute beträgt bei 70° C rund  $3 \cdot 10^3$  Molek./ $h\nu$ . Der Temperaturkoeffizient für 10° Temperaturerhöhung hat den Wert 1'14.

Es wird ein Reaktionsschema aufgestellt und die Geschwindigkeitskonstanten bzw. die Aktivierungsenergien der Teilreaktionen werden berechnet.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> wurde die photochemische Chlorierung des Chlorals untersucht. Die Reaktion, die nach der Bruttogleichung:  $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{Cl}_2 + h\nu = \text{CCl}_4 + \text{HCl} + \text{CO}$  verläuft, ist eine Kettenreaktion von großer Kettenlänge. Sie verläuft über das folgende Schema:



und gehorcht dem hieraus abzuleitenden Geschwindigkeitsgesetz:

$$+\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = \frac{k_3}{k_4^{1/2}} [J_{\text{abs.}}]^{1/2} \cdot [\text{Cl}_2].$$

Wie die Versuche anzeigten, hemmt Sauerstoff die Reaktion, während gleichzeitig eine sensibilisierte Oxydation des Chlorals einsetzt, die ihrerseits wieder eine Reaktion von großer Kettenlänge ist.

In der folgenden Arbeit wird nun diese Reaktion näher untersucht mit dem Ziele, Kinetik und Mechanismus der Reaktion kennenzulernen.

<sup>1)</sup> W. A. ALEXANDER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 57.



### Die Apparatur und die Durchführung der Versuche.

Es wurde die gleiche Apparatur benutzt, die sich bereits bei der Untersuchung der Chlorierung des Chlorals bewährt hatte. Das plane zylindrische Reaktionsgefäß hatte also eine Länge von 27 cm und einen Inhalt von 136 cm<sup>3</sup>. Belichtet wurde mit der ausgefilterten Quecksilberlinie 4358 Å.

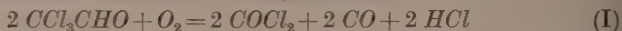
Chloral, Chlor und Stickstoff wurden ebenfalls in der gleichen Weise, wie früher angegeben, gereinigt und aufbewahrt. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch hergestellt und auch, wie schon des öfteren beschrieben<sup>1)</sup>, gereinigt und aufbewahrt.

Die Versuche wurden so durchgeführt, daß, nachdem die Lampe eingebrannt und der Thermostat die Versuchstemperatur erreicht hatte, die Gase eingelassen wurden. Es wurde wegen seines geringen Dampfdruckes zunächst das Chloral, dann Chlor und die anderen Gase zugegeben. Belichtet wurde erst nach einer Mischzeit von 20 bis 30 Minuten. Die Druckablesungen während der Reaktion wurden stets im Dunkeln vorgenommen.

### Die Versuchsergebnisse.

Vorversuche hatten bereits gezeigt, daß die Reaktion unter Druckanstieg verläuft. Um die Reaktionsprodukte zu identifizieren, wurden diese analysiert. Zunächst wurden die mit flüssiger Luft ausgefrorenen Produkte auf dem üblichen Wege durch Zugabe von Jodid bzw. Bijodat auf den Gehalt an freien Halogenen und Säuren geprüft. Ferner wurde festgestellt, daß eine Substanz entsteht, die nach Geruch, Löslichkeit in Wasser, Schmelz- und Siedepunkt dem Phosgen entspricht. Schließlich wurde ein in flüssiger Luft nicht kondensierbares Gas aufgefunden, das durch Analyse als Kohlenoxyd bestimmt wurde.

Aus den genauen Zahlenwerten war zu schließen, daß die Reaktion im wesentlichen nach der Bruttogleichung:



verläuft. Es war also bezogen auf die ursprünglich vorhandene Chlormalmenge mit einer Druckzunahme von 150% zu rechnen.

Die Titration ergab, daß unter normalen Bedingungen<sup>2)</sup> (Sauerstoffüberschuß) der Chlorgehalt während der ganzen Reaktion nur

<sup>1)</sup> H.-J. SCHUMACHER und K. WOLFF, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 453.

<sup>2)</sup> Ist nur wenig Sauerstoff vorhanden, bzw. dieser ganz verbraucht, so tritt natürlich wieder die photochemische Chlorierung in den Vordergrund.

um wenige Prozent abnahm, also nahezu konstant blieb. Die Menge des nach Ende der Reaktion gefundenen Phosgens und der Salzsäure betrug etwa 3 bis 5% weniger, als man nach obiger Gleichung (I) annehmen sollte. Diese geringen Abweichungen, die sich besonders gegen Ende des Reaktionsablaufes bemerkbar machen, sind offenbar Nebenreaktionen zuzuschreiben, die nicht mit Sicherheit bekannt sind, möglicherweise auch dadurch bedingt, daß das Chloral irgendwelche Verunreinigungen bzw. Polymere enthielt<sup>1)</sup>.

Die beobachtete Druckzunahme nach Reaktionsende war um etwa 5 bis 10% geringer als man nach (I) erwarten sollte. Abgesehen von etwa vorhandenen geringen Mengen von Verunreinigungen (einige Prozent) des Chlorals mag dies durch Nebenreaktionen, wie Phosgenbildung aus dem entstehenden Kohlenoxyd bzw. der sensibilisierten Oxydation desselben zu Kohlensäure<sup>2)</sup>, bedingt sein. Da die Geschwindigkeitskonstanten nicht für die letzten Phasen der Reaktion berechnet wurden, so dürfte der durch diese Effekte bedingte Fehler nur gering sein.

In den folgenden Versuchen bedeuten  $P$  den Gesamtdruck,  $R \cdot Pr$  den Druck der Reaktionsprodukte,  $CCl_3CHO$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  den Druck der jeweiligen Gase in Millimeter Quecksilber bei Versuchstemperatur.  $T$  ist die Temperatur in Grad Celsius,  $\Sigma \Delta t$  die Zeit in Minuten und  $k$  die nach der Gleichung

$$-\frac{d[CCl_3CHO]}{dt} = +\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[J_{\text{abs.}}]$$

berechnete Geschwindigkeitskonstante.  $J_{\text{abs.}}$  bedeutet hierbei die prozentische Lichtabsorption. Die Absorptionskurve des Chlors für das verwendete Licht wurde experimentell bestimmt.

Die Versuche zeigten, daß bei einer Temperatur von 90° C und Chloraldrucken bis herauf zu etwa 150 mm Hg keine Dunkelreaktion feststellbar war (Versuch 25 bis 28 und 31).

Nr. 25.  $T = 90^\circ \text{ C}$ .  $CCl_3CHO = 100.0$ ;  $Cl_2 = 100.4$ ;  $O_2 = 50.2$ ;  $P = 250.6$ .

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$	$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	251.1	—	4	354.0	5.0
1	276.9	5.1	5	377.6	4.7
2	302.5	5.0	6	386.9	—
3	328.4	5.1	9	386.9	—

$k_{\text{Mittel}} = 5.0$

<sup>1)</sup> Siehe auch W. A. ALEXANDER und H.-J. SCHUMACHER, loc. cit.

<sup>2)</sup> H.-J. SCHUMACHER, Z. angew. Ch. **49** (1936) 613; Z. physik. Chem. **129** (1927) 241.

Nr. 26.  $T=90^{\circ}\text{ C.}$   
 $\text{CCl}_3\text{CHO}=100\cdot2$ ;  $\text{Cl}_2=50\cdot0$ ;  
 $\text{O}_2=50\cdot0$ ;  $P=200\cdot2$ .

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	200·8	—
1	213·3	4·6
2	226·4	4·9
3	239·5	4·9
4	252·6	4·9
5	265·5	4·8
6	279·3	5·1
7	292·7	5·0
8	306·0	4·9
9	318·4	4·6
10	329·5	—
11	335·3	—
12	337·2	—
14	337·5	—
17	337·5	—

$k_{\text{Mittel}}=4\cdot9$

Nr. 27.  $T=90^{\circ}\text{ C.}$   
 $\text{CCl}_3\text{CHO}=50\cdot2$ ;  $\text{Cl}_2=50\cdot4$ ;  
 $\text{O}_2=15\cdot1$ ;  $P=115\cdot7$ .

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	115·6	—
1	128·0	4·6
2	141·1	4·9
3	151·3	—
4	156·0	—
5	158·4	—
6	160·5	—
7	161·6	—

$k_{\text{Mittel}}=4\cdot8$

Nr. 28.  $T=90^{\circ}\text{ C.}$   
 $\text{CCl}_3\text{CHO}=50\cdot4$ ;  $\text{Cl}_2=50\cdot3$ ;  
 $\text{O}_2=150\cdot2$ ;  $P=250\cdot9$ .

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	251·7	—
1	264·0	4·5
2	276·6	4·7
3	288·7	4·5
4	301·2	4·7
5	312·9	—
6	320·4	—
7	320·6	—
8	320·6	—

$k_{\text{Mittel}}=4\cdot6$

Nr. 31.  $T=90^{\circ}\text{ C.}$   
 $\text{CCl}_3\text{CHO}=30\cdot2$ ;  $\text{Cl}_2=50\cdot2$ ;  
 $\text{O}_2=50\cdot0$ ;  $P=130\cdot4$ .

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	130·6	—
1	142·6	4·5
2	155·2	4·7
3	167·1	—
4	172·6	—
6	172·6	—

$k_{\text{Mittel}}=4\cdot6$

Die angegebenen Versuche (25 bis 28 und 31) zeigen in aller Deutlichkeit, daß die Geschwindigkeit, mit der die photochemische Chlorierung vonstatten geht, konstant und reproduzierbar ist, auch dann noch, wenn der Sauerstoffdruck im Verhältnis 1 : 10 variiert wird (Versuch 27 und 28). Steigt die Konzentration des Chlorals jedoch weiter über 150 mm an, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit schlecht reproduzierbar, auch machen sich in steigendem Maße Dunkelreaktionen bemerkbar (vgl. die Versuche 28 mit 30 und 29 mit 31).

Bei diesen Versuchen (29, 30, 50) beträgt die Dunkelreaktion bis zu einem Drittel der Lichtreaktion. Das Ausmaß der thermischen Reaktion zu Beginn läßt sich näherungsweise aus dem Unterschied

Nr. 29.  $T=90^{\circ}\text{C}$ .  
 $\text{CCl}_3\text{CHO}=399\cdot0$ ;  $\text{Cl}_2=50\cdot9$ ;  
 $\text{O}_2=50\cdot3$ ;  $P=500\cdot2$ .

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	503·1	—
1	517·3	5·3
2	533·7	6·1
3	552·0	6·8
4	572·7	7·7
5	595·5	8·5
6	603·3	—
7	608·2	—
Dunkel		$\Delta p/\Delta t$
12	613·2	1·0
Licht		
13	615·8	2·6
15	620·6	2·4
Dunkel		
21	623·2	0·4
Licht		
26	628·2	1·0
31	632·3	0·8

Nr. 30.  $T=90^{\circ}\text{C}$ .  
 $\text{CCl}_3\text{CHO}=300\cdot5$ ;  $\text{Cl}_2=51\cdot0$ ;  
 $\text{O}_2=150\cdot7$ ;  $P=502\cdot2$ .

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	505·4	—
1	518·8	5·0
2	532·2	5·0
3	547·5	5·7
4	564·3	6·2
5	581·7	6·5
6	600·8	7·1
7	620·8	7·4
8	640·1	7·1
9	660·5	7·5
10	681·2	7·7
11	702·3	7·8
12	725·7	8·7
Dunkel		
19	749·3	—
29	773·9	—

Nr. 50.  $T=90^{\circ}\text{C}$ .  $\text{CCl}_3\text{CHO}=250\cdot7\text{ mm}$ .  $\text{Cl}_2=25\cdot2\text{ mm}$ .  $\text{O}_2=125\cdot9\text{ mm}$ .  
 $P=401\cdot8\text{ mm}$ .

$\Sigma \Delta t$	$P$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	411·7	—	—
2	427·7	16·0	8·0
4	443·8	32·1	8·1
6	460·5	48·8	8·4
8·5	482·3	70·6	8·7
10·0	497·1	85·4	9·9
12	516·4	104·7	9·7
14	536·1	124·4	9·9
16	557·9	146·2	10·9
18	578·4	166·7	10·3
20	599·0	187·3	10·3
22	619·2	207·5	10·1
24	639·5	227·8	10·2
26	659·2	247·5	9·9
28	677·9	266·2	9·4
30	695·5	283·8	8·8
32	711·0	299·3	7·8
34	718·9	307·2	—
40	723·1	311·4	—
50	727·5	315·8	—

Die Reaktion geht im Dunkeln mit einer Geschwindigkeit von etwa 0·4 mm je Minute weiter.

des am Kopf der Tabelle angegebenen Gesamtdruckes und dem Druck zur Zeit  $t=0$  erkennen. Die Druckänderung ist durch die thermische Reaktion während der Mischzeit bedingt. Ihre Geschwindigkeit nimmt zunächst während des Belichtens zu. Die Dunkelreaktion verläuft auch, nachdem kein Sauerstoff mehr vorhanden ist, weiter (Versuch 29). Es wird hierbei Chlor verbraucht.

Die thermische Reaktion macht sich jedoch, wie schon betont wurde, nur bei hohen Chloraldrucken bemerkbar.

Um aber auf jeden Fall frei von diesen Komplikationen zu sein, wurde die Mehrzahl der Versuche bei  $70^\circ\text{C}$  durchgeführt. Bei dieser Temperatur machte sich auch bei den höchsten zur Anwendung gelangenden Chloraldrucken keinerlei Dunkelreaktion bemerkbar (Versuch 33 und 35).

Nr. 33. $T=70^\circ\text{C}$ .			Nr. 35. $T=70^\circ\text{C}$ .		
$\text{CCl}_3\text{CHO}=199.6$ ; $\text{Cl}_2=25.2$ ;			$\text{CCl}_3\text{CHO}=49.9$ ; $\text{Cl}_2=25.3$ ;		
$\text{O}_2=100.3$ ; $P=325.1$ .			$\text{O}_2=50.1$ ; $P=125.3$ .		
$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$	$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	325.5	—	0	125.3	—
2	335.2	3.7	2	136.0	4.0
4	345.2	3.7	4	146.6	3.9
6	355.0	3.7	6	157.3	4.0
8	364.8	3.7	8	168.4	4.1
10	374.8	3.7	10	178.4	3.7
12	384.7	3.7	12	187.7	—
14	394.7	3.7	14	194.0	—
16	404.7	3.7	16	195.5	—
18	414.7	3.7	18	195.6	—
20	425.0	3.8	$k_{\text{Mittel}}=3.9$		
22	435.1	3.7			
$k_{\text{Mittel}}=3.7$					

### Der Einfluß des Chloral-, Sauerstoff- und Chlordruckes.

Um den Einfluß der Reaktionsteilnehmer auf die Geschwindigkeit festzulegen, wurden die Anfangsdrucke von Chloral (Versuch 37 und 38) von Sauerstoff (Versuch 38 und 40) und von Chlor (Versuch 36 und 37) im Verhältnis 1:10 variiert.

Wie die Versuche, die in vielen Fällen bis zum Reaktionsende durchgemessen wurden, in eindeutiger Weise zeigen, üben Chloral und Sauerstoff bis herab zu Drucken von wenigen (2 bis 3) Millimetern Quecksilber keinerlei Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Auch das Chlor ist, falls man die den verschiedenen Drucken entsprechende Absorption berücksichtigt, ohne jeden Einfluß.



Nr. 37.  $T = 70^\circ \text{ C.}$ 
 $\text{CCl}_3\text{CHO} = 200.0; \text{Cl}_2 = 25.1;$ 
 $\text{O}_2 = 100.0; P = 325.1.$ 

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	325.6	—
2	335.3	3.6
4	345.1	3.6
6	354.8	3.6
8	364.6	3.6
10	374.5	3.7
12	384.6	3.8
14	394.4	3.6
16	404.3	3.7
18	414.7	3.9
20	424.8	3.8
22	434.9	3.8
		$k_{\text{Mittel}} = 3.7$

Nr. 40.  $T = 70^\circ \text{ C.}$ 
 $\text{CCl}_3\text{CHO} = 20.0; \text{Cl}_2 = 25.0;$ 
 $\text{O}_2 = 10.0; P = 55.0.$ 

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	55.1	—
1	59.9	3.5
2	65.6	4.2
3	70.5	3.6
4	75.6	3.8
5	79.7	—
7	82.4	—
9	82.4	—
14	82.3	—
19	82.2	—
+ 10 mm $\text{O}_2$	92.2	
29	91.9	
		$k_{\text{Mittel}} = 3.8$

Nr. 38.  $T = 70^\circ \text{ C.}$ 
 $\text{CCl}_3\text{CHO} = 20.1; \text{Cl}_2 = 25.1;$ 
 $\text{O}_2 = 100.2; P = 145.4.$ 

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	145.6	—
1	150.5	3.6
3	160.8	3.9
4	165.7	3.6
5	170.1	—
6	173.0	—
9	173.5	—
		$k_{\text{Mittel}} = 3.7$

Nr. 36.  $T = 70^\circ \text{ C.}$ 
 $\text{CCl}_3\text{CHO} = 179.9; \text{Cl}_2 = 253.0;$ 
 $\text{O}_2 = 90.3; P = 523.2.$ 

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	523.9	—
(0.5)	550.6	—
1.0	572.6	3.3
1.5	595.0	3.3
2.5	639.6	3.3
3.0	662.8	3.5
3.5	685.5	3.3
4.0	707.1	3.2
4.5	728.9	3.2
5.0	750.4	3.2
5.5	764.0	—
6.5	770.9	—
8.0	771.8	—
		$k_{\text{Mittel}} = 3.3$

# Der Einfluß des Gesamtdruckes und der Reaktionsprodukte.

Aus den bisher angegebenen Versuchen ist bereits mit ziemlicher Sicherheit zu schließen, daß der Gesamtdruck und auch die Reaktionsprodukte die Geschwindigkeit und den Ablauf der Reaktion nicht beeinflussen. Um jedoch ganz sicher zu gehen und weil es insbesondere die die Kette abbrechende Reaktion (siehe S. 325) von besonderer Wichtigkeit ist, wurden noch Versuche mit Zusatz von Stickstoff (Versuch 42 und 45) und von Reaktionsprodukten (Versuch 46 und 47) durchgeführt.

Nr. 42.  $T = 70^\circ \text{ C.}$ 
 $\text{CCl}_3\text{CHO} = 50.1; \text{Cl}_2 = 25.1;$   
 $\text{O}_2 = 25.2; N_2 = 299.9; P = 400.3.$ 

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	400.3	—
1	404.8	3.3
3	414.1	3.5
5	424.1	3.7
7	433.7	3.5
9	443.3	3.5
10	448.1	3.5
11	453.0	3.6

 $k_{\text{Mittel}} = 3.5$ Nr. 45.  $T = 70^\circ \text{ C.}$ 
 $\text{CCl}_3\text{CHO} = 100.1; \text{Cl}_2 = 25.0;$   
 $\text{O}_2 = 50.0; N_2 = 300.0; P = 475.1.$ 

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	475.2	—
1	479.5	3.2
3	489.0	3.5
4	494.2	3.9
6	503.5	3.5
8	513.3	3.6
10	523.1	3.6
12	532.9	3.6
14	542.9	3.7
16	552.7	3.6
20	572.1	3.6
24	590.4	3.4

 $k_{\text{Mittel}} = 3.6$ 

Wie der Vergleich mit den früheren Versuchen zeigt, ist der Gesamtdruck ohne jeden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die folgenden Versuche 46 und 47 wurden mit einer geringeren Lichtintensität durchgeführt. In den Strahlengang wurde ein Standarddrahtnetz eingeführt. Hiernach betrug die Lichtintensität  $J'_0 = 0.304 \cdot J_0$ . Die Geschwindigkeitskonstante liegt entsprechend tiefer.

Nr. 46.  $T = 70^\circ \text{ C.}$ 
 $\text{CCl}_3\text{CHO} = 50.0; \text{Cl}_2 = 50.0;$   
 $\text{O}_2 = 25.1; P = 125.1.$ 

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	125.2	—
2	131.5	1.2
4	138.2	1.3
6	144.8	1.2
8	151.4	1.2
10	158.2	1.3
12	164.8	1.2
14	171.4	1.2
16	177.8	1.2
18	183.9	1.1
20	189.7	—
22	192.5	—
24	193.6	—

 $k_{\text{Mittel}} = 1.2$ Nr. 47.  $T = 70^\circ \text{ C.}$ 
 $\text{CCl}_3\text{CHO} = 50.1; \text{Cl}_2 = 47.0;$   
 $\text{O}_2 = 25.0; R \cdot P = 146.6; P = 268.7.$ 

$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	269.3	—
2	275.2	1.2
4	281.5	1.3
6	287.4	1.2
8	293.3	1.2
10	299.2	1.2
12	305.1	1.2
16	316.6	1.1
18	322.2	1.1
20	327.7	1.1
22	332.6	—
26	336.3	—

 $k_{\text{Mittel}} = 1.2$ 

Die in Versuch 46 gebildeten Produkte blieben im Gefäß. Es wurde nach Reaktionsende neues Chloral und neuer Sauerstoff zugegeben. Wie aus der Titration bei früheren Versuchen und vor allem

Bei Versuch 47 folgt, mußte angenommen werden, daß während des Ablaufes der Reaktion in Versuch 46 etwa 3 mm Chlor verbraucht wurden, dementsprechend wurde für den Chlorgehalt in Versuch 47 an Stelle von 50 mm nur 47·0 mm gesetzt.

### Der Einfluß der Lichtintensität.

Um den Einfluß der Lichtintensität zu prüfen, wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Lichtintensität durch das Einleiten von Standarddrahtnetzen in bekannter Weise geschwächt wurde. Es wurde zunächst das Licht um den Faktor 0·304 (siehe Versuch 46 und 47) und dann durch zwei Netze um den Faktor 0·0322 geschwächt (Versuch 48 und 49).

Nr. 48. $T=70^{\circ}\text{ C.}$ $CCl_3CHO=49\cdot9$ ; $Cl_2=149\cdot9$ ; $O_2=25\cdot2$ ; $P=225\cdot0$ ; $J'_0=0\cdot0322\ J_0$ .			Nr. 49. $T=70^{\circ}\text{ C.}$ $CCl_3CHO=50\cdot1$ ; $Cl_2=25\cdot1$ ; $O_2=25\cdot1$ ; $P=100\cdot3$ ; $J'_0=0\cdot0322\ J_0$ .		
$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$	$\Sigma \Delta t$	$P$	$k$
0	225·0	—	0	100·3	—
6	230·7	0·12	15	102·7	0·12
12	236·1	0·11	30	105·2	0·13
18	241·6	0·11	45	108·4	0·15
24	247·1	0·11	60	110·9	0·13
30	252·8	0·12	75	114·0	0·15
36	258·3	0·11	90	116·8	0·14
42	263·9	0·11	$k_{\text{Mittel}}=0\cdot14$		
48	269·5	0·11			
54	275·0	0·11			
60	280·7	0·12			
$k_{\text{Mittel}}=0\cdot11$					

Aus den Versuchen folgt eindeutig, daß die Reaktion proportional mit der Intensität des absorbierten Lichtes verläuft. Während nämlich der Mittelwert der Konstanten aller bei  $70^{\circ}$  mit  $J_0$  durchgeführten Versuche 3·7 beträgt, beträgt der Mittelwert der Konstanten der mit  $J'_0$  durchgeführten Versuche 0·125. Dieser Wert geht mit dem zu erwartenden von  $3\cdot7\cdot0\cdot0322=0\cdot12$  in bester Übereinstimmung.

Auf Grund der durchgeführten Versuche erhält man also für die Geschwindigkeitsgleichung der sensibilisierten Oxydation den Ausdruck:

$$= - \frac{d[CCl_3CHO]}{dt} = k[J_{\text{abs.}}]^1.$$

### Der Temperaturkoeffizient und die Quantenausbeute der Reaktion.

Der Temperaturkoeffizient läßt sich ohne weiteres aus den Mittelwerten der Konstanten, der bei 90° und 70° C durchgeführten Versuche angeben. Die entsprechenden Werte sind für 90° (aus den Versuchen 25 bis 28 und 31) 4·8 und für 70°, wie schon angegeben, 3·7. Der Temperaturkoeffizient für 10° Temperaturerhöhung beträgt hiermit  $\left(\frac{4\cdot8}{3\cdot7}\right)^{1/2} = 1\cdot14$ . Diesem Wert entspricht eine scheinbare Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion von 3·2 kcal. Die Genauigkeit des Wertes dürfte  $\pm 0\cdot5$  kcal betragen.

Die Quantenausbeute läßt sich ebenfalls ohne weiteres aus der bekannten Lichtabsorption angeben. In dem bei 90° durchgeführten Versuch 26 (50 mm Chlor) werden je Minute  $7\cdot7\cdot10^{15} h\nu$  absorbiert. Hieraus und aus der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit folgt als Quantenausbeute der Wert  $4\cdot1\cdot10^3$  Molek./ $h\nu$ . Bei 70° C beträgt dann die Quantenausbeute rund 3000 Molek./ $h\nu$ .

### Versuche in einem Reaktionsgefäß von anderen Dimensionen.

Da es, wie schon erwähnt, für die Kenntnis des Kettenabbruches von großer Wichtigkeit ist, die *J*-Potenz und den Druckeinfluß zu kennen, wurden noch Versuche in einem zweiten Reaktionsgefäß von anderen Dimensionen durchgeführt. Der Gedankengang, von dem ausgegangen wurde, war folgender: Besteht der Kettenabbruch in einer Diffusion der Kettenträger an die Wand, dann sollte, ein ruhiges Gasgemisch vorausgesetzt, bei Erhöhung des Druckes die Reaktionsgeschwindigkeit steigen. Im Idealfall sollte diese proportional mit *P* anwachsen. Hat man dagegen eine starke Konvektion im Reaktionsgefäß, so kann schließlich der Druckeinfluß in Wegfall kommen. Auch für diesen Fall sind Beispiele bekannt<sup>1)</sup>. Ist die Lichtabsorption stark und die Reaktionsgeschwindigkeit groß, so sind infolge der hierdurch verursachten Wärmeentwicklung die Bedingungen für eine kräftige Konvektion besonders günstig. Im vorliegenden Fall kommt hinzu, daß die Lage des Reaktionsgefäßes im Thermostaten es als möglich erscheinen ließ, daß die Temperatur der beiden Stirnflächen gegenüber der der Seitenwände, wenn auch um wenig, abwich. Bei dem geringen Durchmesser (2·7 cm) des Gefäßes konnte dieser Effekt von Einfluß sein. Es wurden dementsprechend nunmehr Ver-

<sup>1)</sup> W. FRANKE und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 297.  
K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) 39 (1938) 352.

he bei sehr geringer Lichtintensität und verschiedenen Drucken in einem Gefäß von größerem Durchmesser ausgeführt. Die Außenmaße des Gefäßes waren: Durchmesser = 5·2 cm, Länge = 10 cm, Inhalt = 175 cm<sup>3</sup>. Da eine andere Lampe und andere Blenden benutzt wurden, so ist auch die Lichtintensität von der bei den obigen Versuchen angewendeten verschieden. Sie wurde, da sie für diese Betrachtungen unwesentlich ist, nicht gemessen.

Die Versuche zeigten zunächst, daß auch im neuen Gefäß, abgesehen von einer kleinen Induktionsperiode, die im ersten Gefäß nicht beobachtet wurde, die gleiche Kinetik herrschte. Es zeigte sich ferner, daß auch bei geringer Lichtintensität, also kleiner Reaktionsgeschwindigkeit der Gesamtdruck ohne jeden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit war.

In den folgenden Tabellen bedeutet „Drahtnetz“ 0·304, daß die Lichtintensität auf das 0·304fache, Drahtnetz 0·106, daß diese auf das 0·106fache und Drahtnetz 0·304 + 0·106, daß diese auf das 0·322fache geschwächt wurde.

Nr. 54.  $T = 70^{\circ} \text{C}$ .  $\text{Cl}_2 = 50\cdot9 \text{ mm}$ ;  $\text{CCl}_3\text{CHO} = 100\cdot1 \text{ mm}$ ;  $\text{O}_2 = 50\cdot0 \text{ mm}$ ;  
 $P = 201\cdot0 \text{ mm}$ .

$\Sigma \Delta t$	$P$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	201·1	—	—
5	204·7	3·6	0·7
10	209·5	8·4	1·0
15	214·7	13·6	1·0

Nr. 55.  $T = 70^{\circ} \text{C}$ .  $\text{Cl}_2 = 50\cdot3 \text{ mm}$ ;  $\text{CCl}_3\text{CHO} = 100\cdot0 \text{ mm}$ ;  $\text{O}_2 = 250\cdot6 \text{ mm}$ ;  
 $P = 400\cdot9 \text{ mm}$ .

$\Sigma \Delta t$	$P$	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	400·9	—	—
5	404·8	3·9	0·8
10	409·4	8·5	0·9
15	413·7	12·8	0·9

Drahtnetz 0·304 und 0·106

78	415·6	14·7	0·03
138	417·4	16·5	0·03

Drahtnetz 0·106

168	419·4	18·5	0·07
198	422·0	21·1	0·09
228	424·4	23·5	0·08

Ohne Drahtnetz

234	429·3	28·4	0·8
240	434·1	33·2	0·8



### Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse werden im wesentlichen durch die Geschwindigkeitsgleichung

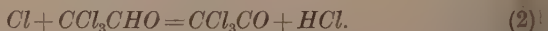
$$-\frac{d[CCl_3CHO]}{dt} = +\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[J_{\text{abs.}}]$$

zusammengefaßt. Die Geschwindigkeit verläuft also proportional mit der Anzahl der absorbierten Lichtquanten und ist unabhängig vom Gesamtdruck, der Konzentration von Chloral, Sauerstoff und Chlor. Sinkt der Druck von Chloral und Sauerstoff unter eine gewisse Grenze, so muß sich natürlich eine Beeinflussung der Geschwindigkeit durch diese bemerkbar machen. Diese Grenze liegt bei etwa 2 bis 3 mm Quecksilber.

Es ist zu berücksichtigen, daß bei Gegenwart von viel Chlor und wenig Sauerstoff die photochemische Chlorierung des Chlorals einsetzt, um schließlich nach Verbrauch allen Sauerstoffes mit ungehemmter Geschwindigkeit weiter zu verlaufen. Ist andererseits genügend Sauerstoff vorhanden und hat bereits eine beträchtliche Menge des Chlorals reagiert, so tritt neben der sensibilisierten Oxydation des Chlorals auch eine solche des gebildeten Kohlenoxyds auf. Diese ist auch für die nach Verbrauch des Chlorals stets auftretende unter Druckabnahme verlaufende Reaktion verantwortlich zu machen.

Es handelt sich nun darum, einen Reaktionsmechanismus aufzufinden, der die beobachteten Erscheinungen zu erklären vermag, und von dem man nach unseren derzeitigen Kenntnissen annehmen kann, daß er auch tatsächlich die Gesamtreaktion darstellt.

Die ersten beiden Reaktionen liegen fest. Sie stimmen mit den entsprechenden der photochemischen Chlorierung überein:



Da bei Gegenwart von Sauerstoff die Chlorierung unterdrückt wird, so muß Reaktion (3) eine solche zwischen dem Acetylradikal und Sauerstoff sein:



Es entsteht hierbei ein Peroxyd, das, da seine Struktur nicht bekannt ist, mit „P“ bezeichnet wird. Von den anschließenden Reaktionen des Peroxyds muß nun verlangt werden, daß sie die Reaktions-

produktel liefern und zur Bildung eines Kettenträgers führen, der die Reaktion fortführt.

Die einfachste Reaktion, die dieser Forderung genügt, ist die folgende:



Der Kettenträger  $ClO$  reagiert mit einem weiteren Molekül Chloral unter Rückbildung eines Chloratoms:



Es soll betont werden, daß es nicht möglich ist, die Reaktionen (3) und (4) zusammenzufassen, also die Endprodukte und das  $Cl$ -Atom einer bimolekularen Reaktion aus dem Acetylradikal und Sauerstoff entstehen zu lassen; denn, wie im folgenden gezeigt wird, muß  $P$  auch für den Kettenabbruch verantwortlich sein.

Das Auffinden der die Kette abbrechenden Reaktion ist, wie häufig, die schwierigste Frage.

Zunächst folgt aus der einfachen Form der Geschwindigkeitsgleichung, daß weder  $Cl$ -Atome, noch  $CCl_3CO$ - und  $ClO$ -Radikale am Kettenabbruch beteiligt sind. Im anderen Falle müßte stets die Konzentration von weiteren Reaktionsteilnehmern für die Geschwindigkeit maßgebend sein. Der Kettenabbruch muß also durch Reaktion des Peroxyds  $P$  bedingt sein, und zwar, entsprechend der Geschwindigkeitsgleichung durch eine in bezug auf  $P$  unimolekulare Reaktion:



Man wird zunächst dazu gedrängt, anzunehmen, daß das Peroxyd an die Wand gelangt und dort auf irgendeine Weise vernichtet wird. Diese Annahme ist auch durchaus möglich und vielleicht sogar die wahrscheinlichste. Es muß dann allerdings, da ja niemals ein Druckeinfluß feststellbar war, angenommen werden, daß im Reaktionsgefäß eine derartig starke Konvektion herrscht, daß im ganzen Reaktionsraum eine konstante Radikal- bzw. Peroxydkonzentration aufrecht erhalten wird, so daß also die Diffusion keine Rolle mehr spielt. Es ist aber auch möglich, daß  $P$  in einer von (4) verschiedenen unimolekularen Reaktion in Bestandteile zerfällt, die ihrerseits die sensibilisierte Oxydation des Chlorals nicht mehr beeinflussen. Es ist hierbei erlaubt, daß unter den Zerfallsprodukten Radikale auftreten, die irgendwie, möglicherweise auch in bimolekularer Reaktion, abmagieren. Es muß nur verlangt werden, daß sie für die Chloral-oxydation inaktiv sind.

Bei Annahme einer großen Kettenlänge, wie sie ja auch tatsächlich vorhanden ist, erhält man aus dem angegebenen Reaktionsschema die Geschwindigkeitsgleichung:

$$+ \frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{4 k_1}{k_6} [J_{\text{abs.}}],$$

die, wenn man  $4 k_4/k_6 = k$  setzt, mit der experimentell gefundenen übereinstimmt.

Die scheinbare Aktivierungsenergie setzt sich also aus  $q_4 - q_6$  zusammen.  $q_4 - q_6 = 3.2$  kcal, d. h. also die Aktivierungsenergie von Reaktion (4) ist um 3.2 kcal größer als die von (6). Diese Tatsache spricht dafür, daß Reaktion (6) nicht in einem unimolekularen Zerfall des Peroxyds besteht, sondern eine Wandreaktion ist; denn anderenfalls ist die große Kettenlänge nur zu erklären, wenn man annimmt, daß die Aktionskonstante für den unimolekularen Zerfall nach (4) die für den Zerfall nach (6) um einige Größenordnungen übertrifft.

Eine genaue Abschätzung von  $q_4$  und  $q_6$  ist nicht möglich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich die sensibilisierte Oxydation des Chlorals hat quantitativ deuten lassen, und daß der aufgestellte Reaktionsmechanismus in vollster Übereinstimmung mit dem verwandter, bereits früher untersuchter Reaktionen steht<sup>1)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns in großzügiger Weise unterstützt hat, sind wir zu großem Dank verpflichtet.

Der eine von uns, W. A. ALEXANDER, dankt dem Quebec Provincial Government für die Gewährung eines Stipendiums, das ihm den Aufenthalt in Frankfurt a. M. und die Durchführung der Arbeit ermöglicht hat.

<sup>1)</sup> W. FRANKE und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 297.  
K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **32** (1937) 366.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

# Ermittlung von Atomabständen aus der Lichtbrechung.

## II. Mitteilung.

Von

**Ernst Kordes.**

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie  
der Universität Leipzig Nr. 404.)

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 29. 7. 39.)

Es wird gezeigt, daß die in der I. Mitteilung angegebene empirische Beziehung zwischen Ionenrefraktion und Ionenradius mit gutem Erfolg zur Bestimmung von Atomabständen in Verbindungen benutzt werden kann.

Sind Ionenabstand und Molrefraktion gleichzeitig bekannt, so lassen sich die Ionenabstände und die Refraktionen der einzelnen Ionen direkt angeben.

In der I. Mitteilung<sup>1)</sup> konnte gezeigt werden, daß zwischen der Ionenrefraktion  $R$  und dem Wirkungsradius  $r$  der freien Ionen folgende einfache empirische Beziehung besteht:

$$\left(\sqrt[3]{\frac{R}{0.603}}\right)^{2/3} = k \cdot r_z \cdot z^{2/(n-1)}. \quad (1)$$

Es bedeutet  $z$  die Wertigkeit des betreffenden Ions (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens) und  $n$  den BORNschen Abstoßungskoeffizienten, der für jede „Edelgaskonfiguration“ der Ionen eine Konstante ist. Der Proportionalitätsfaktor  $k$  hat bei allen edelgasähnlichen Ionen den Wert 1.00, bei den edelgasunähnlichen Ionen den Wert 1.19.

Die aus den gemessenen Ionenrefraktionen nach Gleichung (1) berechneten Ionenradien stimmten mit den von anderen Forschern bestimmten oder theoretisch abgeleiteten Ionenradien praktisch überein.

Betrachten wir zunächst die Ionen in Verbindungen näherungsweise als isotrope Kugeln, deren Radien in der wiedergegebenen einfachen Beziehung (1) zur Ionenrefraktion stehen, so muß die Summe der Ionenradien einer Verbindung aufbauenden Ionenkugeln ein Maß für die Gitterrefraktion der Verbindung sein. Umgekehrt muß die Gesamt-

<sup>1)</sup> E. KORDS, Z. physik. Chem. (B) (1939), im Druck.

refraktion der Verbindung die Summe der verschiedenen Eigenvolumina der beteiligten Ionen ergeben können, sobald man in der Lage ist, die gemessene Gesamtrefraktion auf die verschiedenen in der Verbindung enthaltenen Ionenarten richtig aufzuteilen.

Bekanntlich sind die Kationen, und zwar besonders die höher geladenen, die zugleich auch verhältnismäßig klein sind, in der Regel weniger leicht deformierbar als die meist auch größeren Anionen. Man kann daher im allgemeinen annehmen, daß von einer etwa vorhandenen Deformation bzw. Polarisierung die in der Verbindung enthaltenen Kationen bedeutend weniger betroffen werden als die Anionen. Bei einer Aufteilung der Gesamtrefraktion ( $MR$ ) einer Verbindung auf die verschiedenen in ihr vorhandenen Ionenarten darf man demnach, ohne einen zu großen Fehler zu begehen, die Kationen in erster Näherung als vollkommen undeformiert ansehen. Zieht man die den Kationen im freien Zustand zukommende Ionenrefraktion von der Molrefraktion ( $MR$ ) der Verbindung ab, so entspricht der restliche Refraktionsanteil praktisch der Refraktion der in der Verbindung vorhandenen, eventuell deformierten Anionen. Ist in der Verbindung nur eine Art von Anionen vorhanden, so läßt sich mithin die Aufteilung der Gesamtrefraktion auf die verschiedenen anwesenden Ionenarten mit obiger Näherung leicht durchführen. Den auf diese Weise erhaltenen Ionenrefraktionen entsprechen aber nach Gleichung (1) bestimmte Ionenradien. Da der Kernabstand zweier sich berührender, kugelig gedachter Ionen gleich der Summe ihrer Wirkungsradien ist, so ist man mithin in der Lage, mit Hilfe der Refraktion bzw. der Lichtbrechung die Kernabstände sich berührender Atome in Verbindungen zu bestimmen. Solange die etwa vorhandenen Deformationen nur zu einer Verkleinerung oder Vergrößerung der Ionenvolumina führen, ohne daß hierbei zugleich eine nennenswerte Abweichung von der Kugelgestalt der Ionen hervorgerufen wird, werden die aus der Gesamtrefraktion der Verbindung berechneten Atomabstände mit den röntgenographisch oder auf andere Weise gefundenen Abständen im allgemeinen auch bei merklicher optischer Polarisierung mehr oder weniger übereinstimmen.

Am einfachsten ist die Berechnung von Atomabständen aus der Gesamtrefraktion bei Verbindungen, die nur eine Art von Anionen enthalten. Wir gehen hierbei entsprechend obigen Erörterungen folgendermaßen vor. Von der gemessenen Molrefraktion der Verbindung ziehen wir zunächst die bekannten Refraktionswerte der



freien undeformierten Kationen ab. Der restliche Refraktionsanteil wird durch die Anzahl der im Molekül vorhandenen Anionen dividiert. Auf diese Weise wird subtraktiv der Refraktionswert des Anions erhalten. Der Refraktion des freien Kations und der subtraktiv erhaltenen Refraktion des eventuell deformierten Anions entsprechen nach Gleichung (1) bestimmte Wirkungsradien beider Atomarten. Im folgenden seien nur die Effekte erster Ordnung berücksichtigt. Effekte, die durch den Strukturtypus, die Koordinationszahl u. a. m. hervorgerufen sind, sollen zunächst bewußt unberücksichtigt bleiben. Unter diesen Voraussetzungen muß die Summe der aus der Refraktion ermittelten Radien von Kation und Anion bei Berührung dieser Ionen in erster Näherung dem Kernabstand derselben entsprechen.

Für eine größere Anzahl von Verbindungen sind in der beschriebenen Weise die Atomabstände aus der Molrefraktion berechnet worden (in den Tabellen mit „ber. opt.“ bezeichnet). Die so erhaltenen Atomabstände sollen nunmehr mit den röntgenographisch oder durch Elektronenbeugung gefundenen verglichen werden.

Die in den Tabellen 1 bis 6 angegebenen Refraktionen der freien Kationen (4. Spalte) stellen die vom Verfasser in der I. Mitteilung berechneten Werte dar, die mit den von K. FAJANS oder L. PAULING erhaltenen praktisch übereinstimmen.

Die bei der optischen Berechnung benutzten Radien der undeformiert angenommenen Kationen ergeben sich nach Gleichung (1) aus den in der 4. Spalte angeführten Refraktionen; nur in Tabelle 4 sind statt dessen die Radien der positiv geladenen Zentralatome der komplexen Anionen angegeben, während hier in der 4. Spalte die Refraktionen der basischen Kationen enthalten sind. Die benutzten Radienwerte der freien Kationen sind mit den vom Verfasser unlängst berechneten Ionenradien identisch<sup>1)</sup>. In den Tabellen 1, 2, 3, 5 und 6 ist in der 3. Spalte außerdem die aus der Summe der Refraktion der freien, in der Verbindung enthaltenen Ionen sich additiv ergebende Molrefraktion angegeben. Die Abweichung der gefundenen von der additiven Molrefraktion ergibt ein Maß für die in der betreffenden Verbindung eingetretene Deformation bzw. optische Polarisierung der Ionen. In derselben Weise sind in der letzten Spalte der Tabellen 1, 2, 4, 5 und 6 und in der vorletzten Spalte der

<sup>1)</sup> E. KORDES, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 213 bis 228.

Tabelle 3 die aus den Radien der undeformierten Ionen sich additiv ergebenden Atomabstände enthalten <sup>1)</sup>.

Die in den Tabellen angegebenen „gefundenen“ Molrefraktionen und „gefundenen“ Ionenabstände sind sämtlich der Literatur entnommen.

In Tabelle 1 sind die zugehörigen Werte der Alkalihalogenide vereinigt. Diese Verbindungen kristallisieren alle, mit Ausnahme von *CsCl*, *CsBr* und *CsJ*, die *CsCl*-Struktur besitzen, mit Steinsalzgitter. Betrachten wir zunächst nur die Salze von *Na*<sup>1+</sup> bis *Cs*<sup>1+</sup>, so sind die aus der Refraktion berechneten Ionenabstände in recht guter Übereinstimmung mit den röntgenographisch gefundenen. Die größte Abweichung vom gefundenen Atomabstand ist hier bei *NaJ* zu beobachten (6%). Bei den übrigen Verbindungen betragen die

Tabelle 1. Ionenabstände bei Alkalihalogeniden.

<i>A X</i>	Molrefraktion		Ionenrefraktion		Ionenradius in Å		<i>A — X</i> in Å		
	gef. <sup>2)</sup>	additiv	Kation frei	Anion subtr.	Kation nach K.	Anion opt.	ber. opt.	gef. <sup>3)</sup>	addit.
<i>LiF</i>	2'55	2'33	0'060	2'49	0'60	1'37	1'97	2'01	1'94
<i>LiCl</i>	7'59	8'23	0'060	7'53	0'60	1'75	2'35	2'57	2'39
<i>LiBr</i>	10'56	13'50	0'060	10'50	0'60	1'89	2'49	2'75	2'58
<i>LiJ</i>	15'98	20'52	0'060	15'92	0'60	2'070	2'67	3'02	2'79
<i>NaF</i>	3'02	2'71	0'44	2'58	0'94	1'38	2'32	2'31	2'28
<i>NaCl</i>	8'52	8'61	0'44	8'08	0'94	1'78	2'72	2'81	2'73
<i>NaBr</i>	11'56	13'34	0'44	11'12	0'94	1'91	2'85	3'97	2'92
<i>NaJ</i>	17'07	20'90	0'44	16'63	0'94	2'09	3'03	3'23	3'13
<i>KF</i>	5'16	4'34	2'07	3'09	1'32	1'44	2'76	2'66	2'66
<i>KCl</i>	10'85	10'24	2'07	8'78	1'32	1'81	3'13	3'14	3'11
<i>KBr</i>	13'98	14'97	2'07	11'91	1'32	1'94	3'26	3'29	3'30
<i>KJ</i>	19'75	22'53	2'07	17'68	1'32	2'12	3'44	3'53	3'51
<i>RbF</i>	6'74	5'89	3'62	3'12	1'49	1'44	2'93	2'82	2'83
<i>RbCl</i>	12'55	11'79	3'62	8'92	1'49	1'82	3'31	3'27	3'28
<i>RbBr</i>	15'78	16'52	3'62	12'16	1'49	1'95	3'44	3'42	3'47
<i>RbJ</i>	21'71	24'08	3'62	18'09	1'49	2'13	3'62	3'66	3'68
<i>CsF</i>	9'43	8'81	6'54	2'89	1'70	1'42	3'12	3'01	3'04
<i>CsCl</i>	15'25	14'71	6'54	8'71	1'70	1'81	3'51	3'57	3'49
<i>CsBr</i>	18'46	19'44	6'54	11'92	1'70	1'94	3'64	3'71	3'68
<i>CsJ</i>	24'26	27'00	6'54	17'72	1'70	2'12	3'82	3'95	3'89

<sup>1)</sup> Benutzt wurden hierbei ebenfalls die vom Verfasser berechneten Ionenradien; vgl. E. KODES, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 213 bis 228. <sup>2)</sup> Nach K. SPANGENBERG, Z. Kristallogr. 57 (1922) 494 bis 534, für  $n_D$ . <sup>3)</sup> Nach V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VII, Oslo (1926) 16.

abweichungen nur 0 bis 4%. Würde man bei *CsCl*, *CsBr* und *CsJ* die *CsCl*-Struktur berücksichtigen und daher die eigentlich nur für *aCl*-Struktur gültigen, berechneten Ionenabstände um 2 bis 3% vergrößern (nach V. M. GOLDSCHMIDT), so wäre bei diesen Salzen die Übereinstimmung praktisch vollständig.

Bei den in Tabelle 1 angeführten *Li*-Salzen ist dagegen, mit Ausnahme des *LiF*, die optisch berechnete Radiensumme deutlich kleiner als der gemessene Ionenabstand. Für diese Abweichung können folgende wichtigste Ursachen verantwortlich gemacht werden:

1. kann die Voraussetzung, daß nur das Anion deformiert sei, nicht genügend erfüllt sein;
2. können eventuell die Ionen infolge von Polarisierungseffekten eine Kugelgestalt mehr haben;
3. kann der Fall vorliegen, daß die Anionen und Kationen sich an Gitter nicht berühren.

Von diesen drei wichtigsten Ursachen ist bei den *Li*-Halogeniden der Grund der Radienverhältnisse die letzte die wahrscheinlichste. Falls keine Berührung der Anionen mit den Kationen vorhanden ist, muß der optisch berechnete Ionenabstand zu klein sein. Das ist aber, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, der Fall. Berechnet man nunmehr statt dessen geometrisch unter der Annahme von Anionen-Kontakt die Kernabstände zwischen den Anionen und Kationen aus den optisch ermittelten Radien der Anionen, so erhält man für die *Li*-Halogenide die in der obersten Zahlenreihe der Tabelle 1a angegebenen Ionenabstände:

Tabelle 1a. Ionenabstände bei den *Li*-Halogeniden in Å.

		<i>LiF</i>	<i>LiCl</i>	<i>LiBr</i>	<i>LiJ</i>
optisch berechnet	bei Anionen-Kontakt	1·94	2·48	2·67	2·93
	bei Anion—Kation-Kontakt	1·97	2·35	2·49	2·67
Röntgenographisch gefunden		2·01	2·57	2·75	3·02

Wie aus den Zahlenwerten der Tabelle 1a zu ersehen ist, erhält man bei *LiCl*, *LiBr* und bei *LiJ* unter der Annahme von Anionen-Kontakt bedeutend bessere Übereinstimmung zwischen den optisch berechneten und den gefundenen Atomabständen. Die Abweichung beträgt jetzt nur noch 2·9 bis 3·5%.

Tabelle 2 enthält die entsprechenden Angaben für die mit Stein- oder Salzstruktur kristallisierenden Erdalkaliverbindungen. Betrachten

wir zunächst ebenfalls nur die Atomabstände der Verbindungen von  $Ca^{2+}$  bis  $Ba^{2+}$ , so kann festgestellt werden, daß die optisch berechneten Abstände mit den gefundenen recht gut übereinstimmen. Die größten Abweichungen, die hier bei  $CaS$ ,  $CaSe$  und  $CaTe$  zu beobachten sind, betragen nur 6%, des gefundenen Atomabstandes.

Tabelle 2.

Ionenabstände bei Erdalkaliverbindungen mit Steinsalzstruktur.

AX	Molrefraktion		Ionenrefraktion		Ionenradius in Å		A — X in Å		
	gef. <sup>1)</sup>	addit.	Kation frei	Anion subtr.	Kation n. K.	Anion opt.	ber. opt.	gef. <sup>2)</sup>	addit.
<i>MgO</i>	4·52	7·02	0·24	4·28	0·65	1·23	1·88	2·10	2·02
<i>MgS</i>	12·24	20·04	0·24	12·00	0·65	1·64	2·29	2·59	2·48
<i>MgSe</i>	~ 15·1	28·54	0·24	14·9	0·65	1·75	~ 2·40	2·72	2·67
<i>CaO</i>	7·37	8·02	1·18	6·19	0·98	1·34	2·31	2·40	2·35
<i>CaS</i>	15·12	20·98	1·18	13·94	0·98	1·69	2·67	2·84	2·81
<i>CaSe</i>	18·22	29·48	1·18	17·04	0·98	1·80	2·78	2·96	3·00
<i>CaTe</i>	> 24·7	41·78	1·18	> 23·5	0·98	> 1·98	> 2·96	3·17	3·22
<i>SrO</i>	9·39	9·01	2·17	7·22	1·14	1·38	2·52	2·57	2·51
<i>SrS</i>	17·54	21·97	2·17	15·37	1·14	1·73	2·87	3·00	2·97
<i>SrSe</i>	20·83	30·47	2·17	18·66	1·14	1·84	2·98	3·11	3·16
<i>SrTe</i>	27·41	42·77	2·17	25·24	1·14	2·02	3·16	3·32	3·38
<i>BaO</i>	12·42	10·86	4·02	8·40	1·34	1·43	2·77	2·77	2·71
<i>BaS</i>	21·24	23·82	4·02	17·22	1·34	1·83	3·11	3·18	3·17
<i>BaSe</i>	25·43	32·32	4·02	21·41	1·34	1·90	3·24	3·29	3·36
<i>BaTe</i>	32·18	44·62	4·02	28·16	1·34	2·04	3·38	3·49	3·58

Diese gute Übereinstimmung ist insofern von besonderem Interesse, als bei zahlreichen dieser Verbindungen, wie aus einem Vergleich der gefundenen und der additiv berechneten Molrefraktionen (2. und 3. Spalte) deutlich hervorgeht, eine sehr erhebliche optische Polarisation (Deformation) der Ionen vorhanden ist.

Ähnlich wie vorhin die *Li*-Salze, so verhalten sich hier auch die *Mg*-Verbindungen abweichend. Bei diesen sind erheblich größere Differenzen (10 bis 12%) zwischen den optisch berechneten und den gefundenen Ionenabständen zu verzeichnen. Im Gegensatz zu den *Li*-Salzen erhält man jedoch bei diesen *Mg*-Verbindungen bei Annahme von Anionenkontakt keine bessere Übereinstimmung mit den gefundenen Atomabständen. Ein Fehlen der Berührung zwischen

<sup>1)</sup> Nach M. HAASE, Z. Kristallogr. **65** (1927) 577, für  $n_D$ . <sup>2)</sup> Nach V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VIII, Oslo (1927) 71.

nionen und Kationen ist hier demnach nicht der Grund der Abweichung. Da es sich bei diesen *Mg*-Verbindungen um Verbindungen aus zwei zweiwertigen Ionen handelt, so sind hier bei ähnlichen Atomabständen wie bei den *Li*-Halogeniden wesentlich stärkere Polarisationskräfte wirksam. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß sich bei diesen *Mg*-Verbindungen bereits ein Übergang zur Atombindung vorbereitet; kristallisiert doch *MgTe* bekanntlich bereits mit Wurtzitstruktur<sup>1)</sup>. Bei *MgO*, *MgS* und *MgSe* dürften demnach höchstwahrscheinlich starke Ionendeformationen vorliegen. Von diesen werden hier vielleicht beide Atomarten betroffen oder aber die Deformationskräfte rufen eine nennenswerte Abweichung der Elektronenhülle von der Kugelgestalt hervor. Hierin wäre vielleicht die Ursache der Differenzen zwischen optischer Berechnung und Beobachtung bei diesen *Mg*-Verbindungen zu suchen.

Hierbei mag es auf den ersten Blick vielleicht überraschen, daß bei diesen *Mg*-Verbindungen die gefundenen Ionenabstände trotz dieser starken Polarisierungseffekte mit den additiv berechneten Atomabständen leidlich übereinstimmen (vgl. vorletzte und letzte Spalte der Tabelle 2). Diese Übereinstimmung wäre bei Benutzung der empirischen Ionenradien von V. M. GOLDSCHMIDT bei diesen Verbindungen sogar noch besser. Man muß jedoch beobachten, daß im Fall von Ionendeformationen eine Verkleinerung des Anions in der Regel von einer gleichzeitigen Vergrößerung des angrenzenden Kations begleitet wird. Der Polarisierungseffekt hebt sich also bei den Atomabständen zum Teil wieder auf. Es kann somit durchaus der Fall eintreten, daß der Gesamtkernabstand der Ionen trotz einer vielleicht erheblichen Änderung des Radienverhältnisses unverändert bleibt. Eine Verschiebung des Radienverhältnisses bewirkt aber bei der Molrefraktion bereits eine sehr merkliche Veränderung.

Die Molrefraktion einer Verbindung reagiert mithin bedeutend empfindlicher auf eine eventuell vorhandene Ionendeformation als der röntgenographisch nachweisbare Kernabstand der Ionen.

Dasselbe gilt auch für den Fall, daß die Ionen infolge von Polarisierung eine von der Kugelsymmetrie abweichende Gestalt annehmen.

In Tabelle 3 sind in derselben Weise Verbindungen von verschiedenem Kristallbau zusammengestellt. In der letzten Spalte

<sup>1)</sup> Zitiert bei V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochem. Verteilungsgesetze VIII*, Oslo (1927), S. 145.



Tabelle 3. Ionenabstände in Kristallen.

Verbindung	Molrefraktion		Ionenrefraktion		Ionenradius in Å		A — X in Å			Struktur
	gef.	addit.	Kation frei	Anion subtr.	Kation n. K.	Anion opt.	ber. opt.	gef.	addit.	
$\text{CaF}_2$	8·47 <sup>1)</sup>	5·72	1·18	3·65	0·98	1·49	2·47	2·36 <sup>5)</sup>	2·32	Fl
$\text{SrF}_2$	7·76 <sup>2)</sup>	6·71	2·17	2·80	1·14	1·41	2·55	2·50 <sup>5)</sup>	2·48	Fl
$\text{BaF}_2$	10·08 <sup>2)</sup>	8·56	4·02	3·03	1·34	1·43	2·77	2·68 <sup>5)</sup>	2·68	Fl
$\text{SrCl}_2$	18·74 <sup>2)</sup>	18·51	2·17	8·29	1·14	1·79	2·93	3·02 <sup>5)</sup>	2·93	Fl
$\text{Li}_2\text{O}$	~ 5·38 <sup>1)</sup>	6·96	0·06	5·26	0·60	1·29	1·89	2·00 <sup>5)</sup>	2·97	A-Fl
$\text{CdO}$	9·88 <sup>3)</sup>	9·49	2·65	7·23	1·00	1·39	2·39	2·35 <sup>5)</sup>	2·37	St
$\text{ZnO}$	7·18 <sup>3)</sup>	7·55	0·71	6·47	0·73	1·35	2·08	1·97 <sup>5)</sup>	2·10	Wu
$\text{ZnS}$	14·41 <sup>1)</sup>	20·51	0·71	13·70	0·73	1·68	2·41	2·35 <sup>5)</sup>	2·56	Zn, Wu
$\text{ZnTe}$	27·7 <sup>1)</sup>	41·3	0·71	27·0	0·73	2·04	2·77	2·64 <sup>5)</sup>	2·97	Zn
$\text{TiO}_2$	12·82 <sup>4)</sup>	14·14	0·46	6·18	0·66	1·34	2·00	1·98 <sup>5)</sup>	2·03	Rut
$\text{SnO}_2$	11·28 <sup>1)</sup>	14·89	1·21	5·03	0·72	1·28	2·00	2·05 <sup>5)</sup>	2·09	Rut
$\text{PbO}_2$	15·91 <sup>1)</sup>	15·46	1·78	7·06	0·82	1·37	2·19	2·16 <sup>5)</sup>	2·19	Rut

Tabelle 4. Atomabstände innerhalb komplexer Ionen.

Kristallart	Gestalt des Komplexes	MR gef. <sup>1)</sup>	Ionenrefraktion		Ionenradius in Å		B — O in Å		
			Kation frei	O <sup>2-</sup> subtr.	Zentral-ion	O <sup>2-</sup> opt.	ber. opt.	gef.	addit.
$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	Dreieck	12·61	1·18	3·81	0·15	1·20	1·35	1·31 <sup>7)</sup>	1·51
$\text{Na}(\text{NO}_3)$	„	10·90	0·44	3·49	0·11	1·18	1·29	1·26 <sup>8)</sup>	1·47
$\text{Na}(\text{ClO}_3)$	Pyramide	12·90	0·44	4·15	—	1·22	>1·41	1·48 <sup>9)</sup>	—
$\text{Na}_2(\text{SO}_4)$	Tetraeder	14·96	0·44	3·50	0·30	1·18	1·48	1·5 <sup>10)</sup>	1·66
$\text{K}(\text{ClO}_4)$	deform. Tetraeder	15·44	2·07	3·34	0·26	1·16	1·42	1·44 <sup>11)</sup>	1·62
								Mitt.	

<sup>1)</sup> A. N. WINCHELL, The optic and microscopic characters of artificial minerals, Madison (1927). <sup>2)</sup> P. WULFF und A. HEIGL, Z. Kristallogr. **77** (1931) 111. <sup>3)</sup> E. KORDS, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 7. <sup>4)</sup> P. NIGGLI, Lehrbuch d. Mineralogie I, 2. Aufl., Berlin 1924, S. 506. <sup>5)</sup> Zitiert bei V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VIII, Oslo (1927). <sup>6)</sup> Zitiert bei V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VII, Oslo (1926). <sup>7)</sup> N. ELLIOTT, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1380 bis 1382. <sup>8)</sup> L. PAULING, zitiert bei N. ELLIOTT, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1380 bis 1382. <sup>9)</sup> W. H. ZACHARIASEN, Z. Kristallogr. **71** (1929) 517. <sup>10)</sup> Vgl. M. Y. COLBY, Z. Kristallogr. **77** (1931) 60. <sup>11)</sup> C. GOTTFRIED und C. SCHUSTERIUS, Z. Kristallogr. **84** (1932) 65 bis 73.

dieser Tabelle ist der jeweilige Strukturtypus angegeben (es bedeuten hierbei: *Fl* = Fluorit-, *A-Fl* = Antifluorit-, *St* = Steinsalz-, *Wu* = Wurtzit-, *Zn* = Zinkblende- und *Rut* = Rutilstruktur). Bei den in dieser Tabelle 3 behandelten kristallisierten Verbindungen kann man ebenfalls feststellen, daß die aus der Molrefraktion berechneten Atomabstände recht gut zu den röntgenographisch gefundenen passen, und zwar, obgleich bei einigen dieser Verbindungen sowohl auf Grund der Molrefraktion als auch auf Grund der gefundenen Ionenabstände (verglichen mit den zugehörigen additiv berechneten Werten) recht erhebliche Ionendeformationen vorhanden sein müssen. Die größten Differenzen zwischen optischer Berechnung und Beobachtung treten hier hinsichtlich der Atomabstände bei  $Li_2O$  und  $ZnO$  auf; sie betragen aber auch hier nur 5.5 bzw. 5.6% der gefundenen Abstände. Hierbei ist noch zu beachten, daß die Molrefraktion von  $Li_2O$  nur ungenau bekannt ist.

Bei allen drei Verbindungen  $ZnO$ ,  $ZnS$  und  $ZnTe$  erhält man optisch etwas zu hohe Ionenabstände. Beachtet man, daß in diesen Verbindungen im Gitter beide Ionenarten die Koordinationszahl 4 haben (gegenüber 6 bei  $NaCl$ -Struktur), so müßte man die optisch berechneten Atomabstände eigentlich um 5 bis 8% (nach V. M. GOLDSCHMIDT) verringern. Hierdurch würde sich eine noch bessere Übereinstimmung zwischen den optisch berechneten und den gefundenen Atomabständen ergeben. Da es sich hierbei jedoch um Effekte zweiter Ordnung handelt, wurde bei den in Tabelle 3 wiedergegebenen Zahlenwerten von solch einer Korrektur abgesehen.

Zu beachten ist ferner, daß in Tabelle 3 zahlreiche Verbindungen enthalten sind, deren Kationen einen edelgasunähnlichen Bau haben ( $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Pb^{4+}$ ). Bei diesen Kationen muß aber in Gleichung (1) für  $k$  der Wert 1.19 eingesetzt werden. Dieser Zahlenfaktor konnte jedoch (vgl. I. Mitteilung) nur recht ungenau als angenäherter Mittelwert angegeben werden. Bei Berücksichtigung dieser Tatsache kann man die Übereinstimmung zwischen den optisch berechneten und den gefundenen Atomabständen bei diesen Verbindungen als praktisch vollständig bezeichnen.

Bisher wurden nur Verbindungen mit einatomigen Ionen behandelt. In derselben Weise läßt sich die Molrefraktion auch bei Verbindungen mit komplexen Ionen auswerten, wovon die in Tabelle 4 enthaltenen Beispiele leicht überzeugen. Bei diesen kristallisierten Verbindungen wurde der Kernabstand zwischen den Sauer-

stoffionen und dem jeweiligen Zentralatom des komplexen Anions aus der Molrefraktion der Verbindung berechnet. Hierzu wurde zunächst die Refraktion der undeformiert angenommenen basischen Kationen (4. Spalte) von der Gesamtrefraktion der Verbindung ( $MR$ ) abgezogen. Der restliche Refraktionsanteil kommt mithin dem komplexen Anion zu. Dieser Refraktionsanteil wurde nunmehr, unter Vernachlässigung der sehr geringen Eigenrefraktion des hochgeladenen positiven Zentralions, durch die Anzahl der im Komplex vorhandenen  $O^{2-}$ -Atome dividiert. Mit dieser subtraktiv erhaltenen Refraktion der  $O^{2-}$ -Atome (5. Spalte) wurde nach Gleichung (1) der zugehörige Radius der  $O^{2-}$ -Atome berechnet (7. Spalte). Die Summe dieses optisch ermittelten Radius der Sauerstoffionen und des bekannten Radius des jeweiligen positiven Zentralions liefert ihren Kernabstand (8. Spalte). Nur beim  $Na(ClO_3)$  wurde anders verfahren, weil hier der Radius des  $Cl^{5+}$ -Ions unbekannt ist. Hier wurde mit Hilfe des optisch erhaltenen Radius der  $O_2^-$ -Ionen unter der Annahme, daß die  $ClO_3$ -Gruppe ein planes gleichseitiges Dreieck bilde, der Abstand vom Zentrum der  $O^{2-}$ -Ionen zum Mittelpunkt des Dreiecks geometrisch berechnet. Da die  $(ClO_3)$ -Gruppe im  $Na(ClO_3)$  auf Grund der Strukturuntersuchung von W. H. ZACHARIASEN (loc. cit.) jedoch pyramidalen Bau hat, muß der geometrisch aus der Refraktion berechnete Atomabstand von  $1.41 \text{ \AA}$  in Wirklichkeit etwas zu niedrig sein; der gefundene Wert beträgt auch tatsächlich  $1.48 \text{ \AA}$ .

Die in Tabelle 4 zusammengestellten Beispiele dürften wohl davon überzeugen, daß man aus der Molrefraktion, d. h. also mit Hilfe der Lichtbrechung, auch bei derartigen, etwas komplizierter gebauten Verbindungen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund die Abstände sich berührender Ionen zu berechnen vermag. Letzteres gilt auch dann, wenn die Atomabstände in der Verbindung infolge starker Polarisierungseffekte, wie dies bei den hier angeführten Beispielen der Fall ist, gegenüber den additiv zu erwartenden Atomabständen erheblich vermindert sind. Daß dies bei den in Tabelle 4 enthaltenen Verbindungen tatsächlich der Fall ist, folgt nicht nur aus dem Vergleich der in beiden letzten Spalten angegebenen Atomabständen, sondern auch daraus, daß die Refraktion der  $O^{2-}$ -Ionen in diesen Verbindungen gegenüber dem Wert von etwa  $6.95$  beim freien Sauerstoffion (nach K. FAJANS)<sup>1)</sup> stark herabgesetzt ist.

<sup>1)</sup> Vgl. I. Mitteilung.

Mit den in den Tabellen 1 bis 4 behandelten zahlreichen kristallinen Verbindungen dürfte wohl zur Genüge bewiesen sein, daß die Refraktion bzw. die Lichtbrechung, bei sehr vielen kristallisierten Verbindungen zur Ermittlung von Atomabständen durchaus geeignet ist.

Da hier ganz bewußt zunächst nur die Effekte erster Ordnung berücksichtigt wurden, kann es nicht überraschen, daß die Differenzen zwischen den optisch berechneten und den gefundenen Atomabständen allgemeinen etwas Systematisches zeigen. Hierin äußern sich offenbar die Effekte höherer Ordnung, deren genauere Untersuchung künftig noch aussteht.

Verschiedene Differenzen dürften außerdem durch Ungenauigkeiten in den benutzten Meßwerten verursacht sein. Ferner ist zu berücksichtigen, daß zahlreiche der behandelten kristallisierten Verbindungen stark doppelbrechend sind, so daß bei der Berechnung der Molrefraktion die mittlere Lichtbrechung ( $n_{\text{mittl.}} = \sqrt[3]{n_\alpha \cdot n_\beta \cdot n_\gamma}$ ) eingesetzt werden mußte.

Bekanntlich ist die nach der Gleichung von LORENZ-LORENTZ ergebende Molrefraktion nur sehr wenig von der Temperatur und von dem jeweiligen Aggregatzustand abhängig. Daher muß die Refraktion prinzipiell auch bei nichtkristallisierten Stoffen zur Berechnung von Atomabständen verwendbar sein.

Die diesbezügliche Berechnung bei reinem  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas (Tabelle 5) ergab auch tatsächlich vorzügliche Übereinstimmung der optisch ermittelten mit den von B. E. WARREN und Mitarbeitern (cit.) röntgenographisch gefundenen Atomabständen. Hierbei ist zu beachten, daß die Atomabstände bei diesen Gläsern ebenfalls erheblich geringer sind als additiv zu erwarten wäre (letzte Spalte Tabelle 5).

Tabelle 5. Ionenabstände in Gläsern.

Glas	Molrefraktion		Ionenrefraktion		Ionenradius in Å		A — X in Å		
	gef.	addit.	Kation frei	Anion subtr.	Kation nach K.	Anion opt.	ber. opt.	gef.	addit.
$\text{O}_2$	7'447 <sup>1)</sup>	13'76	0'083	3'682	0'41	1'19	1'60	1'62 <sup>3)</sup>	1'78
$\text{O}_3$	10'45 <sup>2)</sup>	20'53	0'006	3'479	0'21	1'18	1'38	1'36 <sup>3)</sup>	1'58

<sup>1)</sup> Zitiert bei R. B. SOSMAN, The properties of silica. New York (1927).

<sup>2)</sup> P. WULF und A. HEIGL, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 319.

<sup>3)</sup> J. BISCOE und B. E. WARREN, J. Amer. ceram. Soc. **21** (1938) 287.

Tabelle 6 enthält die gleichen Berechnungen für eine Anzahl gasförmiger Moleküle. Hierbei wurde angenommen, daß diese Molekülverbindungen aus Ionen aufgebaut seien, die allerdings zum Teil erheblich polarisiert sein mögen. Diese Annahme trifft mindestens bei einem Teil der in Tabelle 6 enthaltenen Verbindungen fraglos nicht

Tabelle 6. Ionenabstände in gasförmigen Molekülen.

Gas	Molrefraktion		Ionenrefraktion		Ionenradius in Å		A — X in Å		
	gef. <sup>1)</sup> $\lambda = \infty$	addit.	Kation frei	Anion subtr.	Kation nach K.	Anion opt.	ber. opt.	gef. <sup>2)</sup>	addit.
<i>CCl<sub>4</sub></i>	25·88	32·68	0·00	6·47	0·15	1·70	1·85	1·82	1·94
<i>SiCl<sub>4</sub></i>	28·20	32·76	0·08	7·03	0·41	1·73	2·14	2·02	2·20
<i>SnCl<sub>4</sub></i>	34·59	34·00	1·21	8·34	0·72	1·79	2·51	2·33	2·51
<i>SnJ<sub>4</sub></i>	70·12	83·05	1·21	17·23	0·72	2·11	2·83	2·65	2·91
<i>AlCl<sub>3</sub></i>	22·57	24·65	0·14	7·48	0·50	1·75	2·25	2·15 2·38 2·58 Krist.	2·29

streng oder sogar kaum zu. Da jedoch ein gewisser Übergang von typischer Ionenbindung über stark deformierte Ionen zu atomarer Bindung bestehen dürfte, so kann die Berechnung unter obiger Annahme bei derartigen Verbindungen mitunter auch noch zu einem wenigstens angenähert richtigen Ergebnis führen. Die Resultate der optischen Berechnung bei gasförmigen Molekülen seien nun an Hand der Tabelle 6 etwas näher erörtert. In der Reihe *CCl<sub>4</sub>* bis *SnJ<sub>4</sub>* ändert sich die Differenz zwischen optischer Berechnung und Beobachtung in folgender Weise: 1·6, 6·0, 7·7 und 6·8%. Beim *CCl<sub>4</sub>* ist mithin die Übereinstimmung praktisch vollkommen, beim *SiCl<sub>4</sub>* ist die Differenz merklich und bei *SnCl<sub>4</sub>* bzw. *SnJ<sub>4</sub>* ist sie noch etwas größer. Übereinstimmend hiermit steigt der Radius der Kationen. Beim *CCl<sub>4</sub>* ist der Radius von *C<sup>4+</sup>* sehr klein (etwa 0·15 Å). Hier dürfte daher tatsächlich, entsprechend der bei der Berechnung gemachten Voraussetzung, der gesamte Polarisierungseffekt nur zu Lasten der viel leichter deformierbaren, großen *Cl<sup>1-</sup>*-Ionen gehen. Bei *SiCl<sub>4</sub>* und erst recht beim *SnCl<sub>4</sub>* und *SnJ<sub>4</sub>* ist dagegen diese Voraussetzung vielleicht nicht mehr genügend erfüllt. Außerdem muß man bei diesen gasförmigen Molekülen in viel höherem Maße als bei kristallisierten

<sup>1)</sup> P. HÖLEMANN und H. GOLDSCHMIDT, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 207

<sup>2)</sup> Zitiert bei H. A. STUART, Molekülstruktur. Berlin 1934, S. 80.



verbindungen oder bei Flüssigkeiten (bzw. Gläsern) mit starken einseitigen Polarisierungseffekten rechnen, die besonders bei den äußeren Ionen zu starken Abweichungen von der Kugelgestalt führen können. Bei Berücksichtigung all dieser Momente ist die Übereinstimmung zwischen optischer Berechnung und Beobachtung bei den in Tabelle 6 enthaltenen gasförmigen Molekülverbindungen durchaus befriedigend.

Beim  $AlCl_3$  fehlen zur Zeit noch Angaben über den Abstand  $Al-Cl$  im gasförmigen Zustand. Der aus der Molrefraktion sich ergebende Abstand entspricht im allgemeinen etwa dem nächstgelegenen Atomabstand. Der beim gasförmigen  $AlCl_3$  optisch berechnete Atomabstand liegt zwischen den beiden nächsten Abständen von  $Al^{3+}$  und  $Cl^{-}$  im Kristall.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die in den Tabellen 1 bis 6 enthaltenen zahlreichen Beispiele von kristallisierten und nichtkristallisierten Verbindungen die Allgemeingültigkeit der Beziehung (1) und ihre Verwendbarkeit zur Ermittlung von Ionenabständen erwiesen haben. Zugleich ersieht man aus diesem Zahlenmaterial, daß hierbei die Verwendung der mit der  $D$ -Linie bestimmten Lichtbrechung für die Berechnungen praktisch ausreicht. Nur in Tabelle 6 beziehen sich die gemessenen Molrefraktionen auf unendlich lange Wellen (vgl. hierzu auch die I. Mitteilung).

Daß man auch Verbindungen findet, bei denen diese einfache und daher etwas grobe Berechnungsweise von Atomabständen zu Ergebnissen führt, die von der Beobachtung mitunter stark abweichen, kann nicht überraschen. Erstens gilt Beziehung (1) im Grunde nur für echte Ionenverbindungen; ferner haben wir in obigen Ausführungen eine ganze Anzahl von störenden Ursachen, besonders solche, die durch Polarisierungseffekte hervorgerufen werden, kennen gelernt. Schließlich kann auch eine anormale Dispersion, hervorgerufen z. B. durch vom sichtbaren Wellengebiet nicht weit entfernte Absorptionszonen, eine falsche Molrefraktion vortäuschen.

Als Beispiele von Verbindungen, bei denen die hier benutzte Berechnungsweise von Atomabständen vorläufig versagt, seien die Überhalogenide, die Thallohalogenide und ebenso auch die Merkurihalogenide genannt. Diese Verbindungsgruppen zeigen aber hinsichtlich vieler physikalischer und chemischer Eigenschaften deutliche Abweichungen von normalen Ionenverbindungen. Somit kann das Versagen der Gleichung (1) gerade bei dieser Art von Stoffen nicht weiter

überraschen. Auch beim Wasser ist die Differenz zwischen Beobachtung und optischer Berechnung sehr groß. Bei diesem Beispiel dürfte die Ursache der Abweichung im hohen Dipolmoment des Wassers zu suchen sein, weil in solchen Fällen die in der Gleichung von LORENZ-LORENTZ mitenthaltene grundlegende Beziehung  $\epsilon = n_\infty^2$  ( $\epsilon$  = Dielektrizitätskonstante und  $n$  = Lichtbrechung) bekanntlich nicht mehr erfüllt ist.

### Die Ermittlung der Radien und der Refraktion der einzelnen Ionen.

Alle bisherigen Methoden zur Bestimmung von Ionenradien oder auch Ionenrefraktionen beruhten darauf, daß man von dem gemessenen Gesamtionenabstand bzw. der Gesamtrefraktion die bereits vorher bekannte Größe des Radius oder der Refraktion des einen Ions abzog und auf diese Weise die zugehörige Größe des Radius oder der Refraktion des anderen Ions subtraktiv erhielt. So benutzte z. B. V. M. GOLDSCHMIDT die von J. A. WASASTJERNA (1923) bestimmten Ionenradien von  $O^{2+}$  und  $F^{1-}$  als Ausgangsgrößen zur subtraktiven Ermittlung der übrigen Ionenradien aus den röntgenographisch gefundenen Atomabständen in Kristallen<sup>1)</sup>. Ähnlich sind K. FAJANS<sup>2)</sup> und seine Mitarbeiter bei der Berechnung der Refraktion der freien Ionen vorgegangen.

Die hier gefundene Beziehung (1) zwischen Refraktion und Ionenradius liefert uns jedoch die Möglichkeit, die Refraktionen und zugleich die Radien einzeln für beide Ionenarten direkt anzugeben sobald sowohl der Gesamtabstand der beiden Ionen und gleichzeitig auch ihre Gesamtrefraktion bekannt sind. Die Lösung dieser Aufgabe muß allerdings graphisch erfolgen, da eine direkte Berechnung aus mathematischen Gründen wegen der Gestalt der Gleichung (1) nicht möglich ist. Der Weg ist hierbei folgender. Gegeben sei vor irgendeiner Verbindung  $AX$ ,  $AX_m$  oder  $A_nX_m$  der Atomabstand der sich berührenden Atome  $A$  und  $X$  und ferner die Gesamtrefraktion der Verbindung ( $MR$ ). Man teilt nunmehr die gegebene Strecke  $A-X$  beliebig auf die beiden Ionen  $A$  und  $X$  auf und berechnet jedesmal mit den sich ergebenden Radien für die beiden Ionenarten nach Gleichung (1) die zugehörigen Refraktionen. Hiermit erhält man für jede vorgenommene Aufteilung des Abstandes  $A-X$

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Mineral. 15 (1931) 73. <sup>2)</sup> Vgl. die Literaturangaben in der 1. Mitteilung.

eine zugehörige Gesamtrefraktion der Verbindung. Trägt man diese berechnete Gesamtrefraktion z. B. in Abhängigkeit von der Größe des jeweils angenommenen Radius des Kations auf, so erhält man parabelähnliche Kurven, auf denen zwei Punkte der beobachteten Gesamtrefraktion der Verbindung ( $MR$ ) entsprechen. Hiernach ergeben also nur zwei ganz bestimmte Aufteilungen des gemessenen Atomabstandes  $A-X$  eine Gesamtrefraktion der Verbindung, die mit der gemessenen übereinstimmt. Da hierbei stets nur einer dieser beiden Punkte der Kurve zu Radienwerten des Kations und zugleich auch des Anions führt, die den bisherigen Erfahrungen nahekommen, während der andere Punkt diesen Erfahrungen völlig widersprechende Radiengrößen ergibt, so ist die Bestimmung sowohl der einzelnen Radien als auch der einzelnen Refraktionswerte beider Ionenarten nach dieser Methode praktisch eindeutig.

Tabelle 7. Ermittlung des Radius und der Refraktion der einzelnen Ionen aus der Molrefraktion ( $MR$ ) der Verbindung und dem Ionenabstand.

Verb.	$A-X$ in Å gef. <sup>1)</sup>	$MR$ gef. <sup>1)</sup>	Radius in Å				Refraktion			
			des Kations		des Anions		des Kations		des Anions	
			in Verb.	G. <sup>2)</sup> , P.*	in Verb.	G. <sup>2)</sup> , P.*	in Verb.	F. <sup>3)</sup> , P.*	in Verb.	F. <sup>3)</sup> , P.*
<i>NaF</i>	2.31	3.02	0.93	0.95*	1.38	1.36*	0.43	0.46*	2.57	2.65*
<i>BaO</i>	2.75	12.42	1.31	1.35*	1.44	1.32	3.65	3.94*	8.77	6.95
<i>SrO</i>	2.55	9.17	1.21	1.27	1.34	1.32	2.82	2.58	6.34	6.95
<i>SnO<sub>2</sub></i>	2.05	11.28	0.79	0.74	1.26	1.32	1.81	1.26*	4.75	6.95
<i>SiO<sub>2</sub></i> Glas	1.62	7.45	0.43	0.41*	1.19	1.32	0.10	0.08*	3.67	6.95
<i>CCl<sub>4</sub></i> Gas	1.82	25.88	0.12	0.15*	1.70	1.81	0.001	0.003*	6.48	9.06

In Abb. 1 sind die nach dieser Überlegung erhaltenen Kurven für  $CCl_4$  (gasförmig),  $SiO_2$  (Glas) und für die kristallisierten Verbindungen  $NaF$ ,  $SrO$ ,  $BaO$  und  $SnO_2$  dargestellt. Die zugehörigen gemessenen Atomabstände und Gesamtrefraktionen dieser Verbindungen sind aus Tabelle 7 (Spalte 2 und 3) zu entnehmen. Wie man aus Abb. 1 ersehen kann, schneidet die Kurve jeder Verbindung stets zweimal die ihrer Gesamtrefraktion entsprechende Horizontale.

<sup>1)</sup> Wegen Literaturangaben vgl. Tabelle 1 bis 6. <sup>2)</sup> Nach V. M. GOLDSCHMIDT bzw. L. PAULING, vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Miner. 15 (1931) 38. <sup>3)</sup> Nach K. FAJANS [Z. physik. Chem. (B) 24 (1934) 118] bzw. L. PAULING, Proc. Roy. Soc. London (A) 114 (1927) 181 bis 211.

Für  $\text{SiO}_2$ -Glas z. B. erhalten wir aus beiden Schnittpunkten für  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{O}^{2-}$  die Radienpaare  $r_{\text{Si}} = 0.43$  und  $r_0 = 1.19 \text{ \AA}$  bzw.  $r_{\text{Si}} = 1.10$  und  $r_0 = 0.52 \text{ \AA}$ . Nur die ersten beiden Radienwerte stimmen mit unseren bisherigen Erfahrungen über Ionenradien überein, das zweite Radienpaar steht dagegen zu diesen Erfahrungen in vollem Widerspruch. Der erste Schnittpunkt der parabelähnlichen Kurve mit der Horizontalen der Molrefraktion muß daher der richtige sein. Wir erhalten hiernach für  $\text{SiO}_2$ -Glas  $r_{\text{Si}} = 0.43$  und  $r_0 = 1.19 \text{ \AA}$  und zugleich nach Gleichung (1) die diesen Radien entsprechenden Ionenrefraktionen  $R_{\text{Si}} = 0.10$  und  $R_0 = 3.67$ .

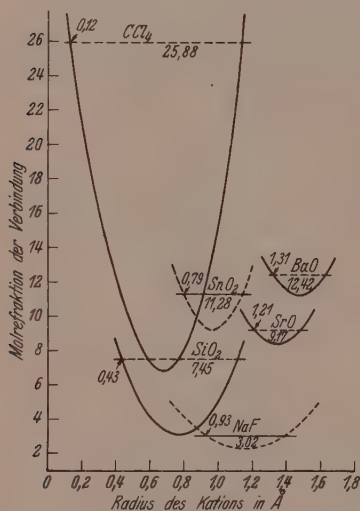


Abb. 1.

Der Ionenradius des wenig deformierbaren  $\text{Si}^{4+}$  beträgt nach L. PAULING  $0.41$ , nach V. M. GOLDSCHMIDT  $0.39 \text{ \AA}$  (bei Steinsalzstruktur); die Ionenrefraktion von  $\text{Si}^{4+}$  beträgt nach L. PAULING  $0.084$ . Diese Werte stimmen mithin sehr gut mit den hier berechneten überein. Bei dem viel leichter deformierbaren  $\text{O}^{2-}$ -Ion weichen die entsprechenden Werte infolge der im  $\text{SiO}_2$  vorhandenen starken Polarisierungseffekte begreiflicherweise von denen des undeformierten Sauerstoffions ab.

Eine nähere Betrachtung der Tabelle 7 führt zu folgendem Ergebnis. Die hier benutzte Methode

ergibt bei Verbindungen, und zwar unabhängig von ihrem Aggregatzustand, für die weniger polarisierbaren Ionen, also vorwiegend für die Kationen und für  $\text{F}^{1-}$  Radien- und zugleich Refraktionswerte, die mit den bisher bekannten, subtraktiv ermittelten Werten der undeformierten Ionen gut übereinstimmen. Die hierbei erhaltenen Radien und Refraktionen der stärker polarisierten Anionen dürften die tatsächlichen Größen dieser Ionen in diesen Verbindungen angenähert richtig wiedergeben. Die neue Methode vermag somit fraglos recht sichere Aussagen über die Stärke der jeweiligen Deformation der in einer Verbindung enthaltenen Ionenarten zu machen.

### **Zusammenfassung.**

Die vom Verfasser unlängst gefundene empirische Beziehung zwischen Ionenradius und Ionenrefraktion gestattet, die Abstände sich berührender Ionen in Verbindungen mit Hilfe der Molrefraktion, also vermittelt der Lichtbrechung, zu berechnen.

Die neue Methode läßt sich sowohl auf kristallisierte als auch nichtkristallisierte Verbindungen anwenden.

Bei den in den Tabellen behandelten zahlreichen Verbindungen beträgt die Differenz zwischen den optisch berechneten und den gefundenen Ionenabständen im Höchstfall nur wenige Prozente.

Es wird ferner eine Methode angegeben, die es erlaubt, mit Hilfe der gemessenen Molrefraktion der Verbindung und dem bekannten Atomabstand sowohl die Refraktionen als auch die Radien der einzelnen Ionen direkt zu ermitteln.

Leipzig, den 27. Juli 1939.



# Beiträge zur Messung des dielektrischen Verlustes und der Hochfrequenzleitfähigkeit.

## 7. Mitteilung<sup>1)</sup>.

Von

H. Schwindt.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 8. 39.)

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, wie mit dem von L. ROHDE angegebenen Gerät zur Messung des Verlustwinkels Flüssigkeiten mit großer Dielektrizitätskonstante oder besonders großen Verlusten gemessen werden können, und es wird der Einfluß eines Eigenverlustes im Vergleichskondensator in den einzelnen Fällen erörtert sowie eine einfache Methode für die Messung dieses Eigenverlustes angegeben. Außerdem wurde die Verlustmessung von Flüssigkeitskondensatoren, bei denen der Ohmsche Widerstand der Zuleitungen nicht vernachlässigt werden kann, behandelt.

## 1. Einleitung.

Bei der Messung des dielektrischen Verlustes von Flüssigkeiten mit dem Gerät von L. ROHDE<sup>2)</sup>, wie auch allgemein bei Verwendung eines Substitutionsverfahrens, treten in der Praxis oftmals Komplikationen auf, die wesentliche Änderungen des Meß- und Auswertungsverfahrens<sup>2)</sup> bedingen. Im folgenden seien die Verhältnisse erörtert, die sich bei Flüssigkeiten hoher DK sowie bei besonders großen Verlustfaktoren ergeben. Außerdem war bei den Messungen mit Quarzkondensatoren<sup>3)</sup> der OHMSche Widerstand der Zuführungsdrähte zu beachten, wie nachstehend ausgeführt wird.

## 2. Berücksichtigung des OHMSchen Widerstandes der Zuführungsdrähte bei normaler Messung.

Der bei unseren Quarzkondensatoren nicht zu vernachlässigende Ohmsche Widerstand der Goldzuleitungsdrähte<sup>3)</sup> kann nicht allein durch den Verlustfaktor  $\operatorname{tg} \delta_a$  der Erdkapazität  $C_a$  der Zuleitungsdrähte erfaßt werden. Dazu müßte nämlich der Zuleitungswiderstand nur den durch  $C_a$ , nicht aber den durch  $C_x$  gehenden Strom

<sup>1)</sup> Vgl. die 6. Mitteilung von P. WULFF und S. TAKASHIMA, Z. physik. Chem. **39** (1938) 322, wo auch die früheren Arbeiten zitiert sind. <sup>2)</sup> Vgl. die 3. Mit-

teilung, an die sich auch die Bezeichnungsweise der vorliegenden Arbeit anschließt. <sup>3)</sup> Vgl. die 5. und 8. Mitteilung.

schwächen. Das ist jedoch keineswegs der Fall, vielmehr macht sich der durch diesen Widerstand bedingte Verlust auch in dem durch  $C_a$  (vgl. 3. Mitteilung, Abb. 2) fließenden Strom bemerkbar und muß bei der Energieabsorption im Kondensator berücksichtigt werden.

Die wirklichen Verhältnisse zeigt Abb. 1. Bei einem Quarzkondensator setzt sich die Zuleitung zusammen aus dicken, außen angebrachten Kupferdrähten mit dem OHMschen Widerstand  $R' = 0$  und dünneren Golddrähten im Kondensator (vgl. 5. und 8. Mitteilung) mit dem OHMschen Widerstand  $R_0$ , der nicht verschwindend klein ist. Diesen Drahtzuführungen entsprechen die Kapazitäten  $C'_a$  und  $C''_a$ .  $R_0$ , der Widerstand der Golddrähte, sollte eigentlich gleichmäßig über  $C''_a$  verteilt sein, doch spielt diese Vereinfachung für die Berechnung keine Rolle, da es sich hier nur um eine Korrekturgröße handelt.

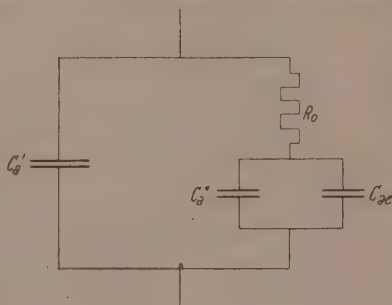


Abb. 1.

Man mißt nun in der früher beschriebenen Weise den Verlustfaktor des Kondensators im leeren sowie im gefüllten Zustand. Der Verlustfaktor der eingefüllten Flüssigkeit errechnet sich unabhängig von der Frage, ob der Verlust im Normalkondensator gleich Null ist (vgl. 3. Mitteilung), dann zu

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{C_{\text{eff.}} \operatorname{tg} \delta_{\text{eff.}} - C'_{0 \text{ eff.}} \operatorname{tg} \delta_{0 \text{ eff.}} - \omega [(C''_a + C)^2 - (C''_a + C_0)^2] R''}{C_{\text{eff.}} - C_a} \quad (1)$$

$C_a$  ist gleich der Summe von  $C'_a$  und  $C''_a$ , also gleich der gesamten Leitungskapazität.

Eine nähere Betrachtung von (1) zeigt weiterhin, daß man auch Gleichung (17) der 3. Mitteilung direkt verwenden kann. Man muß nur bei der Berechnung von  $\operatorname{tg} \delta_{\text{eff.}}$  und  $\operatorname{tg} \delta_{0 \text{ eff.}}$  jeweils  $R_0$  von dem den Widerstandsdekaden abgelesenen Verlustwiderstand abziehen. Der Verlustfaktor der Flüssigkeit wird dadurch zwar um

$$\frac{2 \omega C'_a (C_{\text{eff.}} - C_{0 \text{ eff.}}) R_0}{C_{\text{eff.}} - C_a}$$

klein erhalten, dieser Fehler liegt aber weit unter der Meßgenauigkeit.

### 3. Messung von Flüssigkeiten großer Dielektrizitätskonstante.

Die Messung von Flüssigkeiten großer DK ist dadurch erschwert, daß der zum Vergleich verwendete Normalkondensator  $C_n$  einen ganz bestimmten Kapazitätsbereich hat. Bei normaler Messung darf die Leerkapazität des Meßkondensators nicht unter der Anfangskapazität des Normalkondensators liegen, während die Kapazität des gefüllten Kondensators den Endwert des Normalkondensators nicht übersteigen darf. Dadurch ist natürlich auch die DK der Meßflüssigkeit begrenzt. Ist die DK derselben groß, so können die folgenden indirekten Meßverfahren angewendet werden.

a) Man geht von einem Meßkondensator so kleiner Leerkapazität aus, daß seine Kapazität im gefüllten Zustand noch innerhalb des Meßbereiches liegt. Da man dann Leerkapazität und Leerverlust nicht unmittelbar bestimmen kann, verbindet man (siehe Abb. 2 der 3. Mitteilung)  $A$  gleichzeitig mit  $B$  und mit  $B'$ , stellt die Widerstandsdekaden auf Null, den Sender auf die gewünschte Wellenlänge und den Normalkondensator auf einen beliebigen Wert  $C'_n$ , und reguliert dann mit  $C_k$  auf Resonanz ein, wie früher beschrieben. Dann wird die Verbindung  $A-B$  gelöst und der Normalkondensator wieder auf Resonanz eingestellt, weiterhin so viel von den Widerstandsdekaden eingeschaltet, daß das Milliamperemeter im Anodenstromkreis des Empfängers denselben Wert hat wie bei der vorhergehenden Messung. Die neuen Widerstands- und Kapazitätswerte seien  $R$  und  $\bar{C}_n$ .

Die Messung am vollen Kondensator kann in der üblichen Weise erfolgen und führt zu den Werten  $C_{\text{eff.}}$  und  $\text{tg } \delta_{\text{eff.}}$ .

Definiert man nun  $C_{0\text{eff.}} = C_n$  und  $\text{tg } \delta_{0\text{eff.}} = \omega C_n R$ , so ergibt sich der Verlustfaktor der eingefüllten Flüssigkeit zu

$$\text{tg } \delta = \frac{C_{\text{eff.}} \text{tg } \delta_{\text{eff.}} - C_{0\text{eff.}} \text{tg } \delta_{0\text{eff.}} + 1/\omega W_n}{C_{\text{eff.}} - C_n} \quad (2)$$

Dabei ist  $W_n$  der dem Eigenverlust des Normalkondensators entsprechende Parallelwiderstand, der von der Einstellung dieses Kondensators nicht abhängt (vgl. 3. Mitteilung). Ein Verlust im Normalkondensator macht sich also bei der hier angewendeten Meßweise, bei der der Meßkondensator dem Vergleichskondensator parallel geschaltet wird, im Gegensatz zu dem früheren reinen Vergleichsverfahren sehr wohl bemerkbar, und zwar um so mehr, je größer die Wellenlänge ist. Beispielsweise würde ein Parallelwiderstand von

<sup>1)</sup> Dabei wurde  $C_1 \text{tg } \delta_1$ , das auf jeden Fall klein gegen  $C_{0\text{eff.}} \text{tg } \delta_{0\text{eff.}}$  ist, weggelassen.

0 Megohm bei einer Wellenlänge von 300 m und einer Kapazität von 0 cm einen Verlustfaktor von  $0.96 \cdot 10^{-4}$  vortäuschen. Da jedoch Flüssigkeiten hoher DK meist auch hohe Verluste haben, kann man auf die Berücksichtigung des Eigenverlustes des Normalkondensators gewöhnlich verzichten.

Die Bestimmung der Zuleitungskapazität  $C_a$  erfolgt wie früher durch Messen einer Flüssigkeit bekannter DK, z. B. Benzol. Wegen der indirekten Leermessung muß allerdings noch der Wert der Apparaturkonstante  $C_1$  ermittelt werden, wozu man (vgl. Abb. 2, 3. Mitteilung) erst  $A$  nur mit  $B'$  verbindet und auf Resonanz einstellt, dann durch Verbinden von  $A$  mit  $B$  (ohne angeschlossenen Meßkondensator)  $C_1$  einzuschaltet und  $C_n$  wieder auf Resonanz einstellt; die Differenz der beiden Einstellungen des Normalkondensators ergibt dann  $C_1$ .

Bei unseren Quarzkondensatoren mit Golddrähten mußte noch der OHMSche Widerstand der Zuleitungsdrähte berücksichtigt werden. Das kann mit genügender Genauigkeit geschehen, indem man bei der direkten Vollmessung  $R_0$  einfach vom Verlustwiderstand der Dekaden abzieht, während die indirekte Leermessung dadurch, wie auch eine ähnliche Überlegung und die Rechnung zeigt, praktisch überhaupt nicht beeinflusst wird.

b) Eine weitere Möglichkeit, Flüssigkeiten großer DK zu messen, besteht in der Erweiterung des Meßbereiches des Normalkondensators durch Parallelschalten eines Hilfs-

lockkondensators  $C_h$  mit bekanntem und zweckmäßig möglichst kleinem Verlustfaktor  $\text{tg } \delta_h$  (Abb. 2). Definiert man nun

$$C_{\text{eff.}} = C_n + C_h, \quad \text{tg } \delta_{\text{eff.}} = \omega C_{\text{eff.}} R,$$

so ergibt sich bei direkt ausgeführter Leermessung der Verlustfaktor der Meßflüssigkeit zu

$$\text{tg } \delta = \frac{C_{\text{eff.}} \text{tg } \delta_{\text{eff.}} - C_{0 \text{ eff.}} \text{tg } \delta_{0 \text{ eff.}} + C_h \text{tg } \delta_h}{C_{\text{eff.}} - C_a} \quad (3)$$

Der Eigenverlust des Normalkondensators geht in diese Formel nicht ein. Allerdings ist zu bedenken, daß bei direkter Messung von  $\text{tg } \delta_h$  mit dem verwendeten Gerät der Wert von  $C_h \text{tg } \delta_h$  um  $1/\omega W_n$  zu klein erhalten wird, weil man ja eine Absolutmessung des Hilfs-

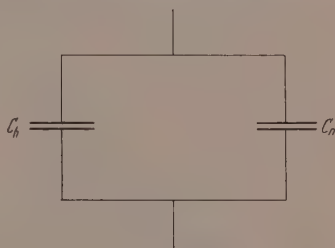


Abb. 2.

kondensators durchführt und nicht die Verlustwerte eines Meßkondensators in gefülltem und ungefülltem Zustand miteinander vergleicht, wobei nach Mitteilung 3, S. 286, Abschnitt 5c der Eigenverlust des Normalkondensators herausfällt. Dagegen kann man  $\operatorname{tg} \delta$  indirekt bestimmen, ohne den Eigenverlust des Normalkondensators kennen zu müssen. Dazu verwendet man das oben (Abschnitt 3 a) beschriebene indirekte Verfahren zur Messung des Verlustfaktors einer kleinen Kapazität, schaltet also zuerst den Meßkondensator zum Normalkondensator parallel und stellt dann mit dem Normalkondensator allein und den in Serie dazu geschalteten Widerständen einen Verlustkondensator derselben Kapazität und desselben Verlustwinkels her. Da man dabei den zum Normalkondensator parallel geschalteten Meßkondensator mit dem Normalkondensator vergleicht, der den Eigenverlust des Normalkondensators darstellende Parallelwiderstand  $W_n$  aber von der Einstellung des Normalkondensators unabhängig ist, erhält man so den Verlustfaktor des Meßkondensators ohne  $W_n$  kennen zu müssen.

Daraus ergibt sich ferner eine einfache Möglichkeit,  $W_n$  zu bestimmen, indem man einen verlustarmen Blockkondensator mittlere Größe sowohl direkt als auch indirekt mißt und die beiden so erhaltenen Verlustfaktorwerte vergleicht. Auch die Unabhängigkeit der Größe  $W_n$  von der Einstellung des Normalkondensators<sup>1)</sup> kann auf diese Weise nachgeprüft werden.

Bei Verwendung unseres Quarzkondensators konnte der OHmsche Widerstand der Goldzuleitungsdrähte mit genügender Genauigkeit berücksichtigt werden, indem man sowohl bei der Voll- als auch bei der Leermessung den Zuleitungswiderstand einfach von den an der Widerstandsdekaden abgelesenen Werten abzieht.

Unter Umständen, z. B. bei der Untersuchung stark wasserhaltiger Systeme mit entsprechend hoher DK, kann es vorkommen, daß auch bei Erweiterung des Meßbereiches des Normalkondensators die Kapazität des gefüllten Meßkondensators nicht mehr direkt bestimmt werden kann. In diesem Fall nimmt man einen Meßkondensator genügend kleiner Leerkapazität und führt die Leermessung indirekt durch. Definiert man  $C_{0\text{eff.}}$  und  $\operatorname{tg} \delta_{0\text{eff.}}$  wieder wie oben in Formel (2), so ergibt sich der Verlustfaktor der eingefüllten Flüssigkeit zu

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{C_{\text{eff.}} \operatorname{tg} \delta_{\text{eff.}} - C_{0\text{eff.}} \operatorname{tg} \delta_{0\text{eff.}} + C_h \operatorname{tg} \delta_h + 1/\omega W_n}{C_{\text{eff.}} - C_a} \quad (4)$$

<sup>1)</sup> Vgl. H. SCHWINDT, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 286.



Der Eigenverlust des Normalkondensators geht hier zwar in die Berechnungsformel ein, spielt aber infolge der hohen Verluste solcher Lösungen praktisch keine Rolle.

Ein OHMScher Widerstand der Zuführungsdrähte  $R_0$  kann, wie eine nähere Rechnung zeigt, mit genügender Genauigkeit berücksichtigt werden, indem man ihn vom Verlustwiderstand bei der Vollmessung abzieht und die Leermessung überhaupt nicht korrigiert.

#### 4. Die Messung besonders hoher Verluste.

Bei der Messung besonders verlustreicher Flüssigkeiten kann es vorkommen, daß die Widerstandsdekaden nicht ausreichen. In diesem Fall kann man parallel zu dem Meßkondensator mit der Kapazität  $C_x$  und dem Verlustfaktor  $\operatorname{tg} \delta_x$  einen Blockkondensator  $C'_h$  mit dem möglichst kleinen Verlustfaktor  $\operatorname{tg} \delta'_h$  schalten und dadurch den benötigten Dekadenwiderstand günstigstenfalls, d. h. bei  $\operatorname{tg} \delta'_h = 0$ , um den Faktor  $(1 + C'_h/C_x)$  verkleinern. Sollte dabei der Kapazitätsbereich des Normalkondensators überschritten werden, so muß nur noch parallel dazu, wie oben beschrieben, ein weiterer Hilfsblockkondensator  $C_h$  gelegt werden. Bezeichnet man die direkt gemessene Summe von  $C_x$  und  $C'_h$  mit  $C_{\text{eff.}}$ , den formal ohne Berücksichtigung des Eigenverlustes des Normalkondensators nach  $\omega C_{\text{eff.}} R$  ausgerechneten Verlustfaktor mit  $\operatorname{tg} \delta_{\text{eff.}}$ , so ergibt sich  $\operatorname{tg} \delta_x$  zu

$$\operatorname{tg} \delta_x = \frac{C_{\text{eff.}} \operatorname{tg} \delta_{\text{eff.}} - C'_h \operatorname{tg} \delta'_h + 1/\omega W_n}{C_x}, \quad (5)$$

$W_n$  tritt zwar in dieser Formel auf, fällt aber dadurch wieder heraus, daß man bei der direkten Messung von  $\operatorname{tg} \delta'_h$  ohne Berücksichtigung des Eigenverlustes des Normalkondensators die Größe  $C'_h \operatorname{tg} \delta'_h$  um  $1/\omega W_n$  zu klein erhält.

Hat man außerdem parallel zum Normalkondensator noch den Blockkondensator  $C_h$  mit dem Verlustfaktor  $\operatorname{tg} \delta_h$ , so findet man

$$\operatorname{tg} \delta_x = \frac{C_{\text{eff.}} \operatorname{tg} \delta_{\text{eff.}} + C_h \operatorname{tg} \delta_h - C'_h \operatorname{tg} \delta'_h + 1/\omega W_n^1}{C_x}. \quad (6)$$

<sup>1)</sup> Hier ist  $C_{\text{eff.}} = C_n + C_h$ ,  $\operatorname{tg} \delta_{\text{eff.}} = \omega C_{\text{eff.}} R$ .

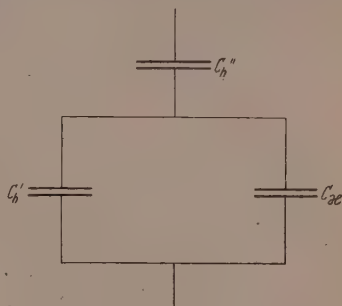


Abb. 3.

In besonders extremen Fällen könnte es vorkommen, daß man für  $C'_h$  einen für die praktische Messung unbequem hohen Wert bekommt. In diesem Fall wird in Serie dazu ein weiterer Hilfsblockkondensator  $C''_h$  mit dem Verlustfaktor  $\operatorname{tg} \delta''_h$  geschaltet, wie Abb. 3 zeigt. Dadurch wird, wenigstens für  $\operatorname{tg} \delta''_h = 0$ , der benötigte Dekadenwiderstand bei der Vergleichsmessung mit dem Normalkondensator  $C_n$  nicht verändert, wohl aber die Kapazität stark herabgedrückt; infolgedessen ist es auch unnötig, den Meßbereich des Normalkondensators durch eine Parallelkapazität zu erweitern. Die Kapazität  $C_x$  und der Verlustfaktor  $\operatorname{tg} \delta_x$  ergeben sich dann aus den effektiven Meßwerten zu:

$$C_x = \frac{C_{\text{eff.}} C''_h}{C''_h - C_{\text{eff.}}} - C'_h, \quad (7)$$

$$\operatorname{tg} \delta_x = \frac{\frac{C_{\text{eff.}} \operatorname{tg} \delta_{\text{eff.}} + 1/\omega W_n}{(1 - C_{\text{eff.}}/C''_h)^2} - C'_h \operatorname{tg} \delta'_h - \frac{C''_h \operatorname{tg} \delta''_h}{(C''_h/C_{\text{eff.}} - 1)^2}}{\frac{C_{\text{eff.}} C''_h}{C''_h - C_{\text{eff.}}} - C'_h}. \quad (8)$$

Verfasser möchte an dieser Stelle der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichtes für das ihm verliehene Stipendium zur Durchführung von Untersuchungen auf dem Gebiet des dielektrischen Verlustes verbindlichst danken.

Die Untersuchungen wurden im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München durchgeführt. Verfasser erlaubt sich, Herrn Prof. Dr. K. CLUSIUS für die Benutzung der Institutsmittel bestens zu danken.

Frankfurt a. M., 22. August 1939.

# Beiträge zur Messung des dielektrischen Verlustes und der Hochfrequenzleitfähigkeit.

## 8. Mitteilung<sup>1)</sup>.

Von

P. Wulff und H. Schwindt.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 8. 39.)

In der vorliegenden Arbeit wird der Aufbau einer Destillationsapparatur und die Konstruktion eines neuen, verbesserten Quarzkondensators zur Reindarstellung sowie dielektrischen Verlustmessung sehr hygroskopischer Flüssigkeiten beschrieben. Weiterhin werden die Ergebnisse von Messungen am System Benzol - Äthylalkohol mitgeteilt und der Einfluß eines Wassergehaltes erörtert.

## 1. Einleitung.

Über die Ermittlung der Leitfähigkeit von Lösungen von Alkoholen in unpolaren Lösungsmitteln durch die Messung des dielektrischen Verlustes wurde in Mitteilung 4 und 6 berichtet. Bei diesen Messungen wurden die zur Untersuchung kommenden Stoffe weitgehend vom Wassergehalt befreit. Es zeigte sich jedoch, daß eine Wasseraufnahme selbst während der Messungen mit den seinerzeit verwendeten Hilfsmitteln nicht ganz verhindert werden konnte. Ferner wiesen Beobachtungen darauf hin, daß gerade letzte Spuren von Wasser für die Leitfähigkeitsbefunde von größter Bedeutung sind. Auch haben sich P. WALDEN und H. ULICH<sup>2)</sup> schon früher damit befaßt, in reinem Äthylalkohol die Leitfähigkeit durch Wasserentzug auf besonders kleine Werte herabzusetzen und dabei gefunden, daß es sich hierbei um eine sehr schwierige experimentelle Aufgabe handelt.

## 2. Hilfsmittel zur Durchführung der Messungen.

Um daher Messungen unter definierteren Bedingungen durchführen zu können, mußte also eine möglichst weitgehend geschlossene Apparatur zur Reinigung und Überführung der Lösungen in den Quarkondensator entwickelt werden. Auch wurde dazu der in der

<sup>1)</sup> Vgl. die 6. Mitteilung P. WULFF und S. TAKASHIMA, Z. physik. Chem. (B) (1938) 322, wo auch die früheren Mitteilungen angeführt werden.

<sup>2)</sup> P. WALDEN und H. ULICH, Z. physik. Chem. 114 (1925) 275.

5. Mitteilung angegebene Quarzkondensator verbessert. Abb. 1 zeigt die neue Konstruktion im Querschnitt. Der Kondensator hat vier

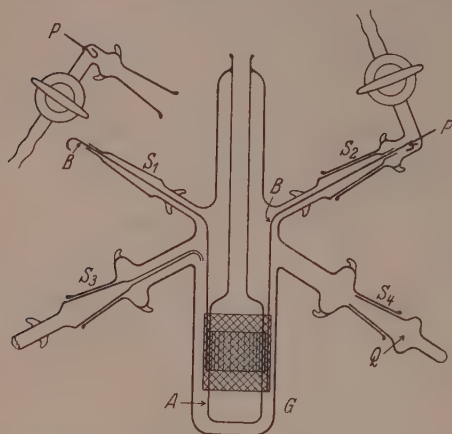


Abb. 1. Schematische Darstellung des neuen Quarzkondensators.

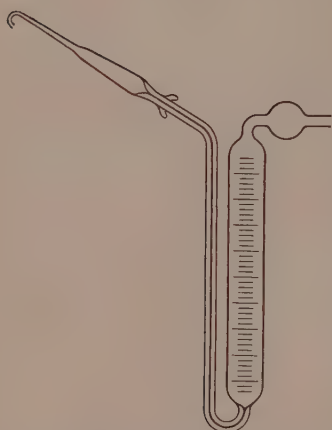


Abb. 2. Schematische Darstellung einer Flüssigkeitspipette.

7/10 Normalschliffe  $S_1$  bis  $S_4$ , oben zwei Kerne und unten zwei Hülsen. Der Innenteil A trägt die beiden aus Platin bestehenden Kondensatorbleche und ist im Gegensatz zur früheren Konstruktion mit dem die Meßflüssigkeit aufnehmenden Teil G fest verbunden. An die Kondensatorbleche sind die Golddrähte B angelötet und werden durch die beiden oberen Schliffe nach außen geführt.

Auf  $S_1$  und  $S_2$  werden Normalschliffhülsen in Glashähnen aufgesetzt, die mit einer durch das Glas durchgeschmolzenen Platinöse P versehen sind. Durch geeignetes Drehen des Glasstückes kann man dann den Zuführungsdraht B in P einhängen und so den Kondensator an das Meßgerät mit einwandfreiem Kontakt anschließen.  $S_3$  und  $S_4$  dienen zum Einsetzen der Schliffkerne der in Abb. 2 gezeigten Flüssigkeitspipette aus Glas, die mit einer Meßteilung versehen sind, oder können auch mit Schliffstopfen aus Quarz Q verschlossen werden.

Die Konstruktion wurde so ausgeführt, daß die später zu besprechende Füllung des Kondensators verlustfrei und ohne Verunreinigung verläuft. Da die Schliffe zur vollständigen Abdichtung mit Apiezonfett geschmiert werden müssen, muß ihre Anordnung so getroffen werden, daß die Füllflüssigkeit, falls sie mit de

Schliff in Berührung kommt, auf keinen Fall verunreinigt in den Kondensator zurücklaufen, wohl aber zurückdestilliert werden kann. Ferner darf die aus der Meßpipette austretende Flüssigkeit nicht in den Schliff  $S_1$  bzw.  $S_2$  zurücklaufen. Dazu wurde die Spitze zu einem Schnabel umgebogen (vgl. Abb. 2). Auch haben wir gegebenenfalls den ganzen Kondensator mit der Einfüllpipette in der Achse der dazu senkrechten Schliffe gedreht und so eine zur Einfüllung günstigere Neigung des Schnabels der Pipette erhalten.

Dabei lieferten die kugelförmigen Erweiterungen an den Schliffen noch eine weitere Sicherung gegen Verunreinigungen im Kondensator. Auch bei normaler Stellung des Kondensators erweisen sich diese Ausbuchtungen oft als vorteilhaft, indem sie ein sich vor  $S_3$  und  $S_4$  manchmal bildendes Kondensat aufnehmen können, ohne daß der Kondensatorinhalt mit Fett verunreinigt wird.

Die Füllung und der Abschluß der Flüssigkeitspipetten, die in den Quarzkondensator eingesetzt werden, erfolgte in einer evakuierbaren Destillationsapparatur mit mehreren Zwischengefäßen, die im Falle aufgebaut und durch Einfrierschleifen voneinander getrennt waren. Die sorgfältig vorgereinigte Flüssigkeit (vgl. Abschnitt 3) wird a Stickstoffstrom durch eine Fraktionierkolonne und einen LIEBIG-ühler sowie durch eine dreiteilige U-Rohrschleife, die zugleich den orlauf abzuzapfen gestattet, in das erste Zwischengefäß gebracht. as den Zwischengefäßen läßt sich die Flüssigkeit schließlich in die eßpipetten übertreiben, wobei durch Kühlen der Schleifen und infrieren der Flüssigkeit die Rückdestillation verhindert wird. Durch as gleiche Verfahren kann man die Apparatur in der ersten dreililigen U-Rohrschleife gegen die Kolonne abschließen, so daß der ischließende Teil mittels einer Quecksilberpumpe von der Stickstofffüllung befreit werden kann, was für die Destillation in die Pipetten wichtig ist.

Die Destillation der Flüssigkeit von einem Zwischengefäß in s andere und von dort in die Pipetten ließ sich mit einer außen rschiebbar angebrachten und nur an der Oberfläche der Füllungen rkenden Heizwicklung gefahrlos durchführen. Nach beendeter estillation wurde die Apparatur mit den Pipetten mit Stickstoff üllt und diese wurden nach Einfrieren der hineindestillierten üssigkeit abgeschmolzen.

Die Füllung des Kondensators geschieht nun folgendermaßen (Abb. 1): Es wird in den Hahn bei  $S_1$  Stickstoff eingeleitet, der sorg-



fältig von Kohlendioxyd und Wasser befreit ist (zwei Waschflasche mit konzentrierter Kalilauge, drei Chlorcalciumröhren, ein Phosphor-pentoxydrohr und zwei mit Silicagel gefüllte Rohre); zur Vermeidung von zu starkem Überdruck wird an die Stickstoffzuführung ein Quecksilbersicherheitsventil angeschlossen.  $S_2$  verbindet man mit einem Kolben mit Hahn, in dem der Stickstoffdruck durch ein Quecksilberniveaugefäß verändert werden kann.  $S_3$  verschließt man mit einem Schliffstopfen. Nun wird das Kapillarrohr der vorher gefüllten und zugeschmolzenen Flüssigkeitspipette eingefroren (bei Äthylalkohol mit flüssiger Luft) und direkt von  $S_4$  im Stickstoffgegenstrom an die Spitze abgebrochen und die Pipette  $S_4$  eingeführt. Bei Untersuchungen an Zweistoffsystemen wird eine weitere Flüssigkeitspipette an  $S_4$  in der gleichen Weise angeschlossen. Nachdem so beide Flüssigkeitspipetten eingefroren und angeschlossen sind, wird der Kondensator mit der Meßapparatur verbunden und der Verlust zuerst des leeren Kondensators bestimmt.

Jetzt findet die eigentliche Füllung des Kondensators statt. Dazu wird die eine der beiden Flüssigkeitspipetten aufgetaut und durch Druckverminderung mit dem Quecksilberniveaugefäß die gewünschte Menge, gegebenenfalls wie oben gesagt durch Neigung, in den Kondensator gebracht. Dann wird die Pipette wieder eingefroren, Atmosphärendruck hergestellt und auf dieselbe Weise die gewollte Menge der zweiten Flüssigkeit hineingebracht. Am Schluß wird auch die zweite Pipette eingefroren. Die Durchmischung der eingefüllten Flüssigkeiten erfolgt durch thermische Konvektion, indem man den Kondensator auf der einen Seite erwärmt und gleichzeitig auf der anderen Seite kühlt.

Die Messung und die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt in der üblichen Weise (vgl. die 3., 5. und 7. Mitteilung).

### 3. Die Reinigung der verwendeten Substanzen.

Reinstes thiophenfreies Benzol von Kahlbaum wurde mit Calciumchlorid und später mit Natrium gut getrocknet und mit der oben beschriebenen Destillationsapparatur sorgfältig fraktioniert, wobei in das erste Zwischengefäß vorsichtshalber wasserfreies Kupfersulfat gegeben wurde.

Reiner absoluter Äthylalkohol wurde längere Zeit über reinstem sorgfältig entwässertem Kupfersulfat stehengelassen und einige Zei

er Durchblasen von gut getrocknetem Stickstoff am Rückflußkühler gekocht, dann (wieder über Kupfersulfat) mit der Destillationsapparatur fraktioniert destilliert.

#### 4. Ergebnisse der Verlustmessungen.

Es sei vorweggeschickt, daß es uns nicht gelungen ist, die Leitfähigkeit des reinen Alkohols bei jeder Destillation reproduzierbar denselben Wert zu bringen. Bei der günstigsten Probe gelang es, spezifische Leitfähigkeit auf den Wert  $\kappa = 1.64 \cdot 10^{-7}$  zu bringen, entspricht ungefähr dem von P. WALDEN<sup>1)</sup> angegebenen Wert<sup>2)</sup>. Während es C. A. KRAUS und C. C. CALLIS<sup>3)</sup> nach ihrer Angabe gelungen ist,  $\kappa$  bis auf  $0.3 \cdot 10^{-7}$  herabzudrücken, wobei sie sich zwar denselben Trocknungsmittels bedienten, aber in größerem Maßstab (Alkohol und 1 kg frisch entwässertes Kupfersulfat) arbeiteten und mehrere Tage im Luftstrom am Rückflußkühler kochten, während aus praktischen Gründen eine kleinere Menge insbesondere von Kupfersulfat verwendeten und nur kürzere Zeit kochten.

Mit der besten von uns erhaltenen Alkoholprobe ermittelten wir Verlustwerte von Mischungen mit Benzol im Konzentrationsbereich 65 bis 100 Mol-% Alkohol bei verschiedenen Temperaturen. Diese Messungen ließen sich mit der neuen, oben beschriebenen Apparatur reproduzierbar durchführen, was sich vor allem daran zeigte, daß die Füllungen des Kondensators auch nach 12stündigem Stehen denselben Verlust aufwiesen wie am Anfang, während bei Messungen im alten, in der 5. Mitteilung beschriebenen Quarzkondensator in diesem Konzentrationsbereich infolge Wasseraufnahme aus der Luft eine Erhöhung des Verlustfaktors je nach der Luftfeuchtigkeit etwa 20 % innerhalb weniger Minuten festzustellen war.

Die Messungen wurden so durchgeführt, daß jeweils nach Füllung des Kondensators mit einer Mischung die Frequenzabhängigkeit der Verlustwerte bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde, anschließend daran die Zusammensetzung durch Zugabe von Flüssigkeit aus der Benzolpipette geändert wurde und die Messungen wieder-

<sup>1)</sup> P. WALDEN und H. ULICH, Z. physik. Chem. 114 (1925) 275. <sup>2)</sup> Auch P. WALDEN (Zitat siehe oben) konnte die Leitfähigkeit des reinen Äthylalkohols nicht reproduzieren, sie schwankte bei den einzelnen in normaler Weise hergestellten Proben zwischen  $1.5 \cdot 10^{-7}$  und  $2.4 \cdot 10^{-7}$ , während er bei einer kleinen Probe nach dem Verfahren von C. A. KRAUS und C. C. CALLIS (Zitat siehe unten) hergestellten Probe bis auf  $1.0 \cdot 10^{-7}$  kam. <sup>3)</sup> C. A. KRAUS und C. C. CALLIS, Amer. chem. Soc. 45 (1923) 2624.

holt wurden; dieses Verfahren wurde fortgesetzt bis die Flüssigkeit im Kondensator dicht unter den Ansatzstellen der beiden unteren Schiffe stand. Auf diese Weise gelangten wir, ausgehend von reinem Alkohol, bis zu einer Mischung von 65 Mol-% Äthylalkohol in Benzol. Durch Auftragen des Verlustfaktors gegen die Wellenlänge wurden

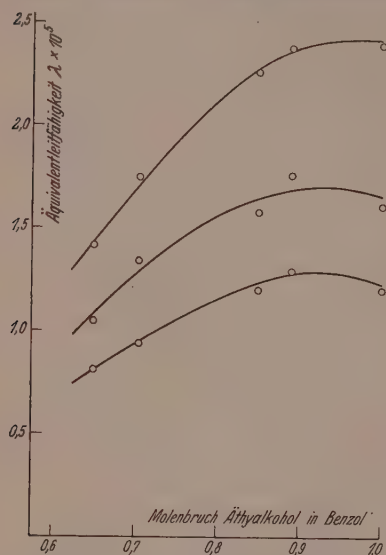


Abb. 3. Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit vom Molenbruch Äthylalkohol in Benzol bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung der Alkoholprobe kleinster Leitfähigkeit. Oberste Kurve bei 42° C, mittlere bei 21° C, unterste bei 15° C.

dann Dipol- und Leitfähigkeitsverlust getrennt und aus dem Leitfähigkeitsverlust und der DK die spezifische Leitfähigkeit  $\lambda$  berechnet (vgl. die 4. Mitteilung). Aus  $\kappa$  wurde die Äquivalentleitfähigkeit  $\lambda$ , bezogen auf den Äthylalkohol, durch Multiplizieren von  $\kappa$  mit dem Volumen in dem 1 Mol Alkohol enthalten ist, ermittelt.

Die Ergebnisse der Messungen mit dem obenerwähnten besten von uns erhaltenen Alkohol ( $\kappa = 1.64 \cdot 10^{-7}$ ) zeigt Abb. 3. Bei einer bei 20° durchgeführten Wiederholung dieser Meßreihe mit einer anderen etwas wasserhaltigeren Alkoholprobe ( $\kappa = 2.60 \cdot 10^{-7}$ ) waren die Verluste und damit auch die Äquivalentleitfähigkeiten größer, der Kurvenverlauf dagegen ähnlich (Abb. 4). Gegenüber unseren früheren Messungen (vgl. die

4. Mitteilung) ergaben die vorliegenden Resultate eine erheblich Verminderung der spezifischen Leitfähigkeit beim reinen Alkohol von  $\kappa = 6.77 \cdot 10^{-7}$  bis auf  $\kappa = 1.64 \cdot 10^{-7}$ , während sich für den Kurvenverlauf keine grundsätzlich neuen Gesichtspunkte ergeben, wie noch im 5. Abschnitt erörtert werden wird. Messungen im mittleren Konzentrationsbereich, ausgehend von Benzol, ergaben die in Abb. 3 dargestellten Werte.

Obwohl diese Alkoholprobe noch etwas wasserhaltiger war als die bei der Meßreihe der Abb. 3 verwendete, sind gegenüber de

her erhaltenen Werten (vgl. die 4. Mitteilung) die Leitfähigkeiten das etwa 24fache erniedrigt.

Es scheint zunächst unbefriedigend, daß unsere zum Teil sehr hevollen Versuche noch nicht zu dem Ergebnis geführt haben,

3 wir ein zusammenhängen-

Bild der Verlustwerte und uivalentleitfähigkeiten des stems Äthylalkohol — Benzol t einem einheitlichen Alko-

bestimmter Leitfähigkeit

dergeben können. Die Emp-

lichkeit der Leitfähigkeit

enüber so geringen Wasser-

ren im Alkohol, wie man

analytisch nicht mehr

antitativ erfassen kann, ist

z außerordentlich groß und

zt der Lösung der gestellten

fgabe zunächst noch enorme

perimentelle Schwierigkeiten

gegen. Immerhin lassen

a, wie im folgenden Ab-

nitt gezeigt wird, bereits

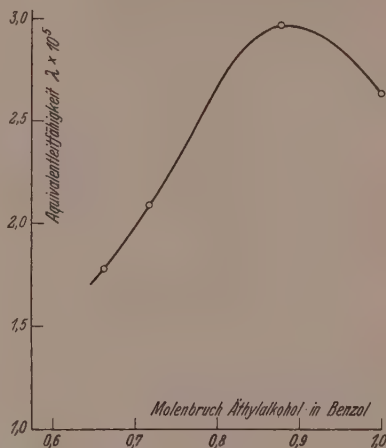


Abb. 4. Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit vom Molenbruch Äthylalkohol in Benzol bei 20° unter Verwendung eines etwas wasserhaltigeren Alkohols.

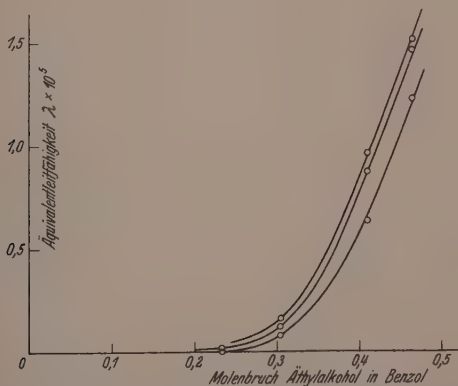


Abb. 5. Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit vom Molenbruch Äthylalkohol in Benzol bei verschiedenen Temperaturen.

einige Feststellungen machen, die einen Beitrag zur Klärung der Leitfähigkeitsvorgänge liefern können.

### 5. Die Erörterung der Versuchsergebnisse.

Zunächst wurde der frühere Befund, daß die Leitfähigkeit des Alkohols überhaupt erst ab 20 Mol-%, wesentlich in Erscheinung tritt, bestätigt (vgl. Abb. 5). Auch das schon früher erhaltene Resultat, daß der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit des Systems Äthylalkohol—Benzol unterhalb von 50 Mol-% Alkohol negativ und oberhalb dieser Konzentration positiv ist, konnte bestätigt werden. Es scheint also die anormale Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei kleineren Alkoholkonzentrationen nicht durch den Wassergehalt bedingt zu sein. Dagegen konnte das Auftreten mehrerer Maxima, welches wir in der 4. Mitteilung<sup>1)</sup> angedeutet haben, bei der Verwendung hochgereinigter Substanzen nicht mehr festgestellt werden.

In allen Fällen fanden wir, daß die Äquivalentleitfähigkeit bei Zugabe von Benzol zu Äthylalkohol nicht sofort sinkt, wie man es infolge der Abnahme der DK erwarten sollte, sondern erst noch ein Maximum durchläuft. Auffällig ist dabei (vgl. Abb. 3 und 4), daß dieses Maximum sich bei höherem Wassergehalt erhöht, so daß die Vermutung nicht von der Hand zu weisen ist, daß bei der Ausbildung des bei etwa 90 Mol-% Alkohol liegenden Maximums ein geringer Wassergehalt eine Rolle spielt. Diese Frage bedarf natürlich weiterer Klärung und läßt das Problem der Ursache und des Mechanismus der Leitfähigkeit in diesen Systemen deshalb nicht weniger interessant erscheinen.

Wir danken der Max-Buchner-Stiftung für die Gewährung von Mitteln, die uns die Weiterentwicklung der Quarzkondensatoren ermöglichten. H. SCHWINDT dankt fernerhin der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des Chemieunterrichtes und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung von Stipendiumhilfe. Die Untersuchung wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München durchgeführt; und es sei dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. K. CLUSIUS, für die Benutzung der Institutsmittel bestens gedankt.

<sup>1)</sup> P. WULFF und H. SCHWINDT, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 302, 303.



# Über starke und schwache Dipolbildner<sup>1)</sup>.

Von

K. L. Wolf und H. Harms.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Halle-Wittenberg.)

(Mit 8 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 2. 9. 39.)

Im Bereich der Nichtionenbildner (Nichtelektrolyte) werden die Stoffe, die freie molekulare Dipole zu bilden in der Lage sind, in zwei typische Gruppen eingeteilt, deren eine als die Gruppe der starken Dipolbildner den starken Ionenbildnern (starken Elektrolyten), deren andere den schwachen Ionenbildnern entspricht. Das Verhalten beider Typen wird an der Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation und der Molekulargewichte sowie einiger anderer Eigenschaften der in ionenfreien und dipolfreien Flüssigkeiten gelösten Dipolbildner aufgezeigt. Im zweiten Teil wird auf das Verhalten der schwachen Dipolbildner im speziellen eingegangen.

## I. Ionenbildner und Dipolbildner.

Das physikalische und chemische Verhalten der Stoffe wird durch das Auftreten von freien elektrischen Ladungen (Ionenbildung) hervorragend bestimmt. Soweit Ionen nicht vorhanden sind, tritt im physikalischen und chemischen Verhalten die Wirkung molekularer elektrischer Dipole in den Vordergrund<sup>2)</sup>. Stoffe, welche — ohne daß freie Ionen in allen Erscheinungsformen dieser Stoffe vorliegen müßten — beim Schmelzen oder Verdampfen oder insbesondere beim Mischen mit geeigneten Flüssigkeiten freie Ionen liefern, bezeichnen wir als Ionenbildner oder Elektrolyte (Beispiel festes Steinsalz). Entsprechend sind Stoffe, welche beim Schmelzen, Verdampfen oder Mischen freie molekulare Dipole liefern, als Dipolbildner zu bezeichnen (Beispiel Eis). Die Theorie der Ionenbildner (Elektrolyte) ist gemäß der Bedeutung des Auftretens von Ionen für die Erscheinung der elektrischen Leitfähigkeit und für die Chemie der Haupt-

<sup>1)</sup> Nach einem auf der Gautagung des Gauvereins Thüringen-Schlesien-Sachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Halle am 18. Juni 1939 gehaltenen Vortrag. <sup>2)</sup> Die folgenden Betrachtungen erstrecken sich nur auf Pole (Ionen) und Dipole. Grundsätzlich sollten sie für alle Arten von Polen und Multipolen gelten, so daß mit ihnen ein typisches Verhalten aller Stoffe erfaßt sein dürfte.

valenzverbindungen seit langem entwickelt; demgegenüber ist die Theorie der Dipolbildner, trotz der Bedeutung des Bestehens molekularer Dipole für das dielektrische Verhalten der Stoffe und für die Chemie der Nebenvalenzverbindungen noch nicht in gleicher Weise systematisch durchgebildet. Nachdem über Wesen und Wirkung der molekularen elektrischen Dipole heute hinreichende Klarheit besteht, ist die Theorie der Ionenbildner durch die ihr entsprechende Theorie der Dipolbildner zu ergänzen.

Wir gehen dabei, indem wir die Analogie mit den Ionenbildnern hervorheben, aus von einigen altbekannten und einfachen Erscheinungen: Ionen werden in elektrischen Feldern in der Feldrichtung bewegt, Dipole werden mit ihrer Dipolachse in die Feldrichtung gedreht („orientiert“). Auf der Bewegung („Wanderung“) der Ionen im elektrischen Feld beruht ein wesentlicher Teil dessen, was wir als elektrische Leitfähigkeit beobachten und als spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  messen; auf der Ausrichtung der Dipole beruht ein (oft der wesentlichste) Teil dessen, was wir als dielektrische Polarisierung beobachten und als Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  messen. Sollen — was fast immer zu geschehen hat, wenn Fragen des molekularen Gefüges der Stoffe in ihren mannigfaltigen Erscheinungsformen aufzuklären sind — verschiedene Stoffe miteinander verglichen und untereinander in Beziehung gesetzt werden, so untersuchen wir,

wenn Ionenbildner betrachtet werden, anstatt der auf den Kubikzentimeter bezogenen Meßgröße  $\kappa$  die aus dieser abgeleitete, auf äquimolare Mengen bezogene Äquivalentleitfähigkeit  $A$ , von der uns hier der allein auf Ionenleitung beruhende Anteil angeht, und,

wenn Dipolbildner betrachtet werden, anstatt der auf den Kubikzentimeter bezogenen Meßgröße  $\epsilon$  die aus dieser abgeleitete, auf äquimolare Mengen bezogene Molekularpolarisation  $P$ , von der uns nur der auf der Ausrichtung permanenter Dipole beruhende, als molare Orientierungspolarisation  $P'$  zu bezeichnende Anteil angeht<sup>1)</sup>.

1) Die Trennung in einen auf Elektronen- und einen auf Ionenleitung entfallenden Anteil ist bei Elektrolyten meist nicht erforderlich, da bei der Stromleitung in Elektrolytlösungen der Anteil der Elektronenleitung im allgemeinen verschwindend klein ist. Die Aufteilung der Polarisation  $P$  in Elektronenverschiebungspolarisation und Orientierungspolarisation muß dagegen immer vorgenommen werden.

Die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  ist auf jeweils so viel Stoff bezogen, daß, wenn dieser völlig in Ionen zerfallen wäre, 1 Mol, d. h.  $N_L$  Elementarladungen vorhanden wären; die Orientierungspolarisation  $P'$  ist auf jeweils soviel Stoff bezogen, daß, wenn keine Assoziation zu Zwei- und Mehrfachmolekülen bestände, 1 Mol, d. h.  $N_L$  freie Dipole vorhanden wären. Unter diesen Voraussetzungen sollte, wenn  $e_0$  die Elementarladung,  $N_L$  die LOSCHMIDTSche Zahl,  $U$  die Ionenbeweglichkeit,  $\mu$  das permanente molekulare Dipolmoment,  $k$  die BOLTZMANN-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur bezeichnen

$$\Lambda = e_0 N_L (U_+ + U_-)$$

und

$$P' = \frac{4\pi}{3} N_L \frac{\mu^2}{3kT}$$

sein. Beide Größen,  $\Lambda$  und  $P'$ , sollen also, wenn Lösungen in solchen Lösungsmitteln betrachtet werden, die selbst keine Ionen (Fall der Leitfähigkeit) bzw. keine Dipole (Fall der Orientierungspolarisation) bilden<sup>1)</sup>, von der Konzentration  $c$  des Ionenbildners bzw. Dipolbildners unabhängig sein, sofern nicht Wechselwirkungen der Ionen bzw. Dipole untereinander bestehen. Da indes im einen wie im anderen Falle fast immer eine Konzentrationsabhängigkeit bis herab zu kleinen und kleinsten Konzentrationen beobachtet wird, folgt, daß solche Wechselwirkungen über weite Konzentrationsgebiete bestehen. Die Art dieser Wechselwirkungen, die zu den beobachteten Konzentrationsabhängigkeiten Anlaß geben, ist in beiden Fällen zwiespältig.

Wir betrachten, weil das altbekannt ist, zuerst die Leitfähigkeit. Beobachtungen über die Leitfähigkeit von in Wasser<sup>2)</sup> gelösten Elektrolyten haben gezeigt, daß hier zwei Typen der Konzentrationsabhängigkeit bestehen, so daß die Ionenbildner nach der Art der Konzentrationsabhängigkeit der durch sie in wässriger Lösung verursachten Leitfähigkeit in zwei Gruppen eingeteilt werden konnten. Bei der einen Gruppe nimmt  $\Lambda$  nach einer von KOHLRAUSCH aufgedeckten Gesetzmäßigkeit mit  $\sqrt{c}$  ab, bei der anderen geht die Verminderung von  $\Lambda$  linear mit  $c$  (OSTWALDSches Verdünnungs-

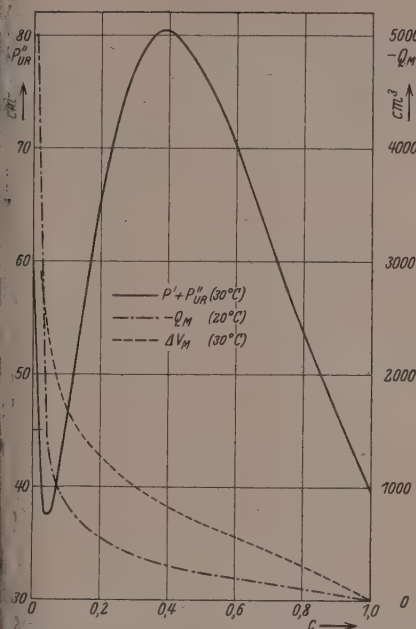
<sup>1)</sup> Es müssen deshalb, wenn einfache Grenzesetze den Ausgangspunkt geben sollen, Ionenbildner immer in ionenfreien, Dipolbildner in ionen- und dipolfreien Lösungsmitteln untersucht werden. Daß dann bei Ionenbildnern praktisch immer Dipolbildner als Lösungsmittel verwandt werden, beruht darauf, daß sie sich meist nur in diesen unter Ionenbildung lösen.

<sup>2)</sup> Wir betrachten zunächst als Lösungsmittel für Ionenbildner nur Wasser, für Dipolbildner nur gesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Verallgemeinerung folgt weiter unten.

gesetzt). Beide Gesetze gelten in dieser einfachen Form zudem nur bei kleinen Konzentrationen. Der Unterschied im Verhalten der beiden Gruppen beruht, wie insbesondere aus der Kombination von Leitfähigkeitsmessungen mit Messungen der Molekulargewichte und der Mischungs- bzw. Lösungswärmen folgt, auf folgendem: Bei der erstgenannten Gruppe, den sogenannten „starken Elektrolyten“, zerfällt beim Verteilen über ein größeres (mit Wasser erfülltes) Raumgebiet der gesamte Elektrolyt in Ionen. Es besteht deshalb auch noch bei kleineren Konzentrationen an Elektrolyten eine verhältnismäßig große räumliche Dichte der Ionen und diese führt, da die Ionen sich auf Grund der von ihnen ausgehenden weitreichenden<sup>1)</sup> Kräfte behindern, zu einer bereits bei kleinen Konzentrationen einsetzenden und nach großen Konzentrationen hin steigenden Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeiten und damit der Ionenbeweglichkeiten  $U$  und der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$ . Diesen Fall erfaßt theoretisch insbesondere der von DEBYE-HÜCKEL-FALKENHAGEN gegebene Ansatz. Die Stoffe der anderen Gruppe, die sogenannten „schwachen Elektrolyte“, zerfallen sehr viel schwerer in Ionen. Das hat zur Folge, daß bei kleinen und mittleren Konzentrationen die räumliche Dichte der Ionen nur gering ist, so daß diese sich gegenseitig in ihrer Wanderung nicht oder nur wenig behindern. Die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  von  $c$  ist in diesem Fall allein dadurch bedingt, daß das Gleichgewicht zwischen Ionen und unzerfallenem Elektrolyten oder, wie wir, da alles am Beispiel des binären Elektrolyten (Zerfall nach dem Schema  $A^+ + B^- \rightleftharpoons AB$ ) dargetan werden kann, sagen wollen, dadurch, daß das Gleichgewicht zwischen den Monomeren und dem Dimeren von  $c$  abhängt. Dieses Gleichgewicht folgt dem Massenwirkungsgesetz, aus dem das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz hergeleitet werden kann.

Die Unterscheidung zwischen starken und schwachen Elektrolyten wurde zunächst auf das Verhalten der Ionenbildner in Wasser gegründet. Ob ein Elektrolyt sich als starker oder schwacher Ionenbildner erweist, hängt aber außer von der Natur des Elektrolyten auch von der Natur des Lösungsmittels ab. Der gleiche Stoff, der sich in Lösungsmitteln großer Dielektrizitätskonstante, also etwa in Wasser, als stark ionenbildend erweist, nähert sich in seinem Ver-

<sup>1)</sup> Kräfte zwischen Ionen nehmen nach dem COULOMBSchen Gesetz mit dem umgekehrten Quadrat des Mittelpunktsabstandes  $r$ , also mit  $r^{-2}$ , Kräfte zwischen Dipolen dagegen mit  $r^{-4}$  ab.

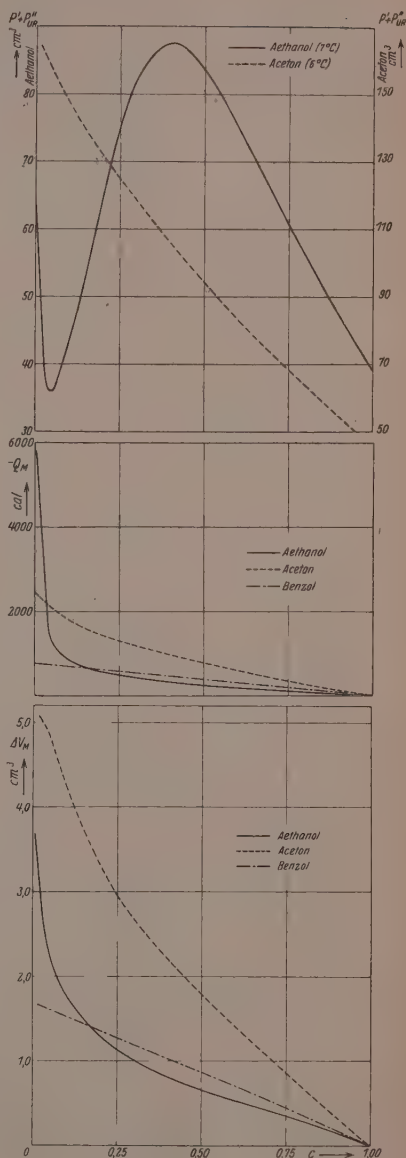


1a. Orientierungspolarisation  $P'$ , Mischungspolarisation  $Q_M$  und Änderung der molaren Raumbesetzung  $V_M$  von Äthanol in Cyclohexan <sup>1) 2)</sup>.

1b. Orientierungspolarisation  $P'$ , Mischungspolarisation  $Q_M$  und Änderung der molaren Raumbesetzung  $V_M$  eines starken Dipolbildners (Äthanol), eines schwachen Dipolbildners (Aceton) und eines dipolfreien Stoffes (Benzol) im flüssigen Kohlenwasserstoff.

<sup>1)</sup> Nähere Erläuterung zu den Meßgrößen vgl. K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Physik. Chem. (B) 36 (1937) 237.

<sup>2)</sup> In den Figuren bedeutet  $c$  den Molbruch und  $n$  die Molarität.





halten beim Übergang zu Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante dem Verhalten „schwacher Elektrolyte“. So ist es möglich, daß ein stark ionenbildender Stoff sich beim Übergang zu Lösungsmitteln kleiner Dielektrizitätskonstante als schwacher Ionenbildner darstellt<sup>1)</sup>. Entsprechendes werden wir hinsichtlich der Fähigkeit zur Bildung freier Dipole bei den Dipolbildnern beobachten.

Wenn ein ionenfreier Dipolbildner in einem dipolfreien Lösungsmittel gelöst wird, treten elektrisch am stärksten die Wirkungen der Dipole hervor. Wechselwirkungen der gelösten Dipole kommen hier insbesondere in der Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation zum Ausdruck, die — ebenso wie diejenige der Äquivalentleitfähigkeit bei den Ionenbildnern — bis herab zu kleinsten Konzentrationen besteht (siehe Abb. 1a). Die Konzentrationsabhängigkeit der Polarisation, die in ihren Erscheinungsformen viel mannigfaltiger ist als die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit bei den Ionenbildnern und die ergänzt wird durch Beobachtungen der Konzentrationsabhängigkeit der Mischungswärmen  $Q_M$ , der Raumbeanspruchung  $V_M$  und der Molekulargewichte der gelösten Dipolstoffe, beruht auch hier auf zwei grundsätzlich von einander verschiedenen Wirkungen, so daß auch bei den Dipolbildnern eine Aufgliederung in zwei insbesondere durch die Art der Konzentrationsabhängigkeit ihrer Orientierungspolarisation (siehe Abb. 1b) und durch Molekulargewichtsbestimmungen (siehe Abb. 2) voneinander zu unterscheidende Typen möglich und erforderlich ist. Die beiden Gruppen, die wir analog der bei den Elektrolyten getroffenen Bezeichnung als „starke“ und „schwache“<sup>2)</sup> Dipolbildner bezeichnen können, entsprechen weitgehend den beiden Gruppen von Ionenbildnern: Dem eine Verminderung der Ionenbeweglichkeit und der Äquivalentleitfähigkeit hervorruhenden Fall der gegenseitigen Behinderung der Ionen entspricht hier eine gegenseitige Behinderung<sup>3)</sup> der Dipole, die sich, wenn die Dipole in einem äußeren elektrischen Feld ausgerichtet werden sollen, in einer Verminderung der Dipolausrichtung und damit der Orientierungspolarisation äußert (siehe Aceton in Abb. 1b und 2);

<sup>1)</sup> Siehe hierzu etwa die Darstellung von H. Ulich in Band VI des Hand- und Jahrbuchs der chemischen Physik. <sup>2)</sup> Die Bezeichnung „schwach“ trifft dann allerdings gerade diejenigen Dipolstoffe, bei denen die Nebenvalenzwirkung<sup>4)</sup> des Dipolmoments, auf der der Zusammenhalt der Mehrfachmoleküle (wenigstens teilweise) beruht, sich stark auswirken kann. <sup>3)</sup> P. DEBYE, Physik. Z. **36** (1935) 100.

iesen Fall haben insbesondere DEBYE und MÜLLER<sup>1)</sup> sowie VAN ARKEL<sup>2)</sup> untersucht. Dem Fall der schwachen Elektrolyte, wo der Ionenbildner nur teilweise freie Ionen und teilweise undissoziierte Moleküle in die Lösung gibt, entspricht die Erscheinung, daß der Dipolbildner nicht lauter freie molekulare Dipole, sondern auch zwei- und mehrteilige (dipolfreie, d. h. unpolare und dipoltragende, d. h. polare) Themermoleküle<sup>3)</sup> in die Lösung gibt<sup>4)</sup>; bei dieser Gruppe, die wir in

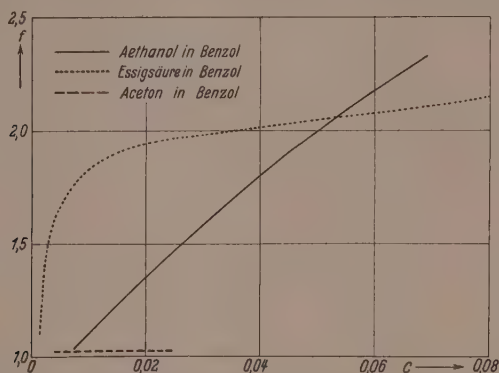


Abb. 2. Konzentrationsabhängigkeit des Molekulargewichts von einem starken und zwei schwachen Dipolbildnern in Benzol, ausgedrückt durch die mittlere Zähligkeit  $f$ <sup>5)</sup> <sup>6)</sup>.

analogie zu der entsprechenden Gruppe der Ionenbildner als die Gruppe der „schwachen Dipolbildner“ bezeichnen könnten, ist die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation ganz oder überwiegend dadurch bestimmt, daß ein mit wachsender Konzentration

<sup>1)</sup> P. DEBYE, loc. cit. E. H. MÜLLER, Physik. Z. **38** (1937) 498. <sup>2)</sup> A. E. VAN ARKEL u. J. L. SNOEK, Physik. Z. **33** (1932) 662; **35** (1934) 187. <sup>3)</sup> K. L. WOLF, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 179. K. L. WOLF und H. G. TRIESCHMANN, Z. ges. Naturwiss. **2** (1936) 1 und 297 sowie „Praktische Einführung in die physikalische Chemie“. Braunschweig 1936/38. <sup>4)</sup> Unverdünnte Dipolflüssigkeiten stellen sich als „Lösungen“ von Dipolen in Dipolflüssigkeiten dar und zeigen dementsprechend ein komplizierteres Verhalten, ganz ebenso wie etwa geschmolzene Salze ein komplizierteres Verhalten zeigen als ihre wässrigen Lösungen.

<sup>5)</sup>  $f = \frac{\text{Gemessenes mittleres Molekulargewicht}}{\text{Molekulargewicht des Einermoleküls}}$

<sup>6)</sup> Näheres über die Molekulargewichtsbestimmungen, die bei etwa 5° ausgeführt wurden, wird von H. DUNKEN in der Z. physik. Chem. (B) berichtet werden. Siehe auch die Würzburger Dissertation von E. STEURER (1937).

entsprechend dem Massenwirkungsgesetz<sup>1)</sup><sup>2)</sup> sich zugunsten des Dimeren bzw. der Polymeren verschiebendes Gleichgewicht zwischen

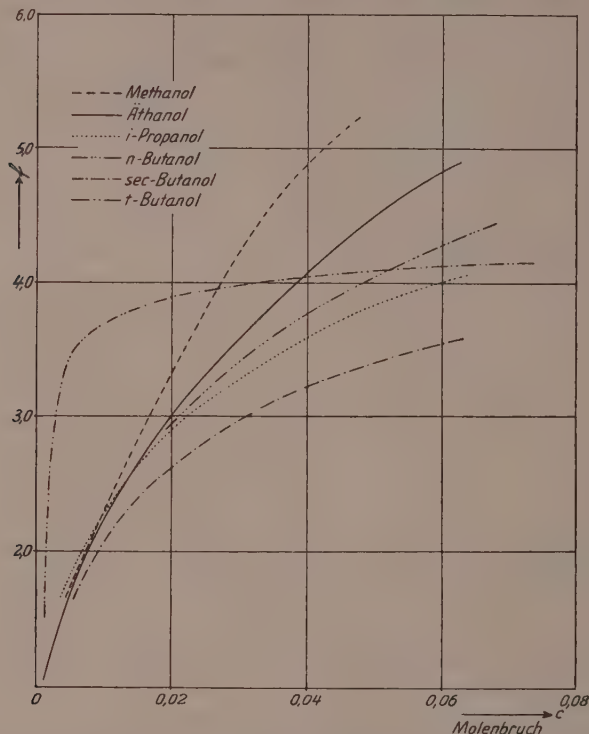


Abb. 3<sup>3)</sup>. Mittlere Zähligkeit  $\bar{\eta}$  der Übermoleküle der Alkohole in Cyclohexan (bei etwa 5° C).

freien Dipolen molekularer Größe und (polaren und unpolaren) Übermolekülen besteht (siehe Äthanol und Essigsäure in den Abb. 1 und 2,

<sup>1)</sup> Messungen der Molekulargewichte an Säuren und Alkoholen in Cyclohexan und Benzol zeigen, daß hier in allen Fällen die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit des Molekulargewichts durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben werden kann, wobei bei den Alkoholen die Koexistenz mehrerer Übermolekülsorten deutlich hervortritt. Näheres wird H. DUNKEN in der Z. physik. Chem. berichten.

<sup>2)</sup> Über einen anderen Nachweis der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei der Alkoholassoziatio n siehe H. KEMPTER und R. MECKE, Naturwiss. **27** (1939) 583.

<sup>3)</sup> Entnommen aus Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 101.

und die Alkohole in Abb. 3). Diese Gruppe von Dipolbildnern haben insbesondere K. L. WOLF und Mitarbeiter untersucht<sup>1)</sup>.

Auch bei den Dipolbildnern ist das Lösungsmittel mitbestimmend für, wie weit ein Dipolbildner sich als „stark“ oder „schwach“ erweist. In Lösungsmitteln, die wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe Hexan oder Cyclohexan in sich valenzmäßig gut abgesättigt und

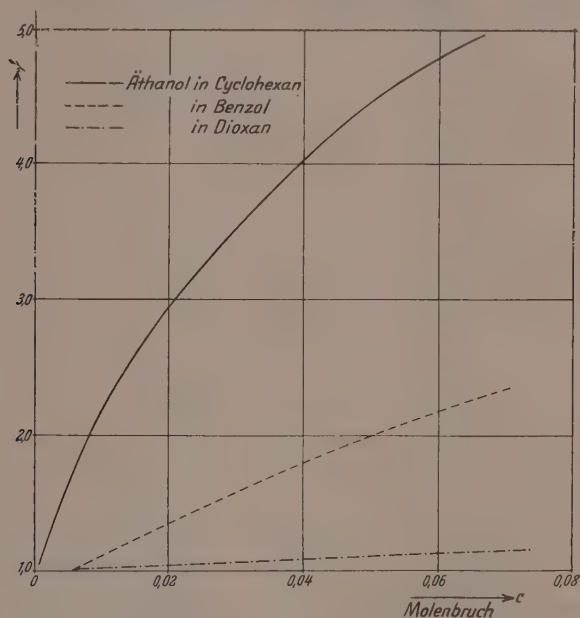


Abb. 4<sup>2)</sup>. Mittlere Zähligkeit  $f$  der Übermoleküle von Äthanol in verschiedenen Lösungsmitteln (bei 5 bzw. 10° C).

weniger polarisierbar sind, sind die Voraussetzungen für die Bildung ständiger und hochzähliger Übermoleküle am günstigsten (siehe Abb. 3). Beim Übergang zu Schwefelkohlenstoff und Benzol als dipolarmen Lösungsmitteln größerer Polarisierbarkeit nähern sich die

<sup>1)</sup> K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 58. Siehe auch O. FUCHS und K. L. WOLF, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, VI, I B, Leipzig 1935. K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. **36** (1937) 237, sowie die Kieler bzw. Würzburger Dissertation von CUR. HENNING (1935), H. PAHLKE (1936), H. HARMS (1937) und H. FRAHM (1937).

<sup>2)</sup> Entnommen aus Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 101.

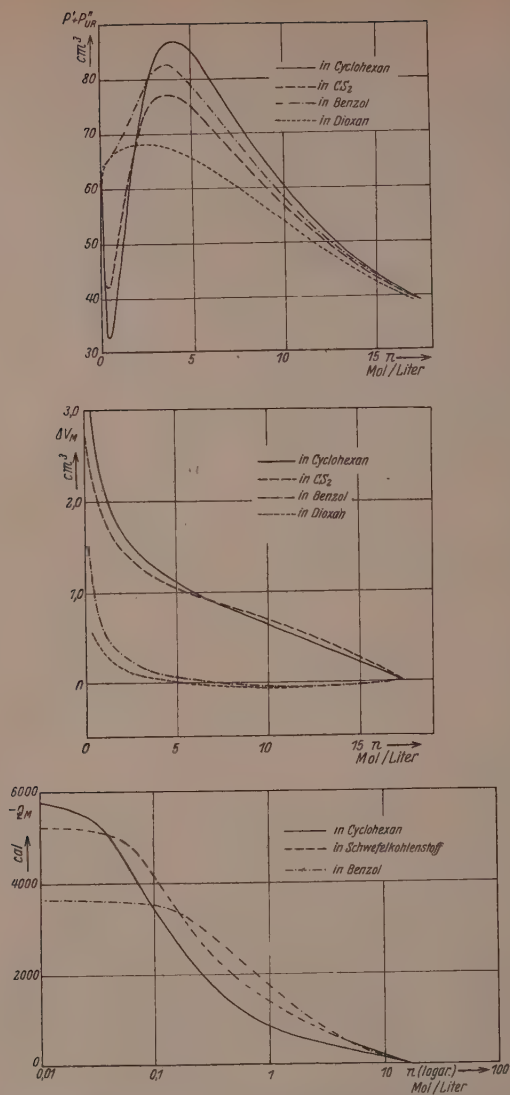


Abb. 5<sup>1)</sup>. Orientierungspolarisation  $P'$ , Mischungswärme  $Q_M$  und Änderung d. Raumbeanspruchung  $V_M$  eines schwachen Dipolbildners (Äthanol) in verschiedenen Lösungsmitteln.

<sup>1)</sup> Die Messungen der Polarisation und Raumbeanspruchung sind bei 6° ausgeführt, diejenigen in Dioxan bei 30° C. Die Mischungswärmen sind bei 20° gemessen.



gleichen Stoffe, die sich in Cyclohexan als schwache Dipolbildner erweisen, infolge der jetzt stärker hervortretenden Wechselwirkung (Induktionskräfte) mit den Lösungsmittelmolekülen mehr und mehr dem Verhalten der starken Dipolbildner, um schließlich, wenn sie in Dioxan gelöst werden, wo die Teildipole der Lösungsmittelmoleküle in Wechselwirkung mit den polaren Gruppen des gelösten Dipolbildners treten können, sich noch weiter den starken Dipolbildnern anzugleichen (siehe Abb. 4 und 5); der Verlauf der Orientierungspolarisation des Alkohols ist in diesem Lösungsmittel bereits so weitgehend der eines starken Dipolbildners, daß er demjenigen der Orientierungspolarisation von Mercaptan gleicht (siehe Abb. 6).

### I. Die stöchiometrische Assoziation bei den schwachen Dipolbildnern.

Die beiden Grenzfälle der schwachen und starken Dipolbildner erfordern — ebenso wie die bereits durchgeführte zwiespältige Behandlung der Elektrolyte — jeder für sich eine eigene Behandlung. Am sinnfälligsten tritt das unterschiedliche Verhalten der Elektrolyten der Konzentrationsabhängigkeit der auf äquimolare Mengen bezogenen Äquivalentleitfähigkeit, bei den Dipolbildnern in der Konzentrationsabhängigkeit der auf 1 Mol bezogenen Orientierungspolarisation und der Molekulargewichte (Zähligkeit der Moleküle bzw. Übermoleküle) zutage. Aber auch bei dem Versuch einer theoretischen Erfassung anderer, etwa der mechanischen Eigenschaften der Stoffe, hat sich insbesondere auf Grund der Arbeiten von ANDRADE<sup>1)</sup> und von WOLF und Mitarbeitern<sup>2)</sup> bereits zeigen lassen, daß je nach der Art des Dipolbildners der Ansatz zu einer theoretischen Behandlung in typischen Eigenarten des Dipolbildners Rechnung tragen muß. Wie in die Voraussetzungen des Ansatzes eingehen. Über die Theorie der starken Dipolbildner und über deren dielektrisches Verhalten berichtet H. MÜLLER<sup>3)</sup> auf Grund der Vorstellungen der Rotationsbehinderung. Über das Verhalten der schwachen Dipolbildner soll jetzt auf Grund der Vorstellung der Bildung stöchiometrisch-wohldefinierter Übermoleküle berichtet werden.

<sup>1)</sup> E. N. DA C. ANDRADE, Philos. Mag. (7) **17** (1934) 497, 698. <sup>2)</sup> Siehe L. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237 und L. HARMS, H. RÖSSLER und K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 321 sowie L. HARMS, Z. physik. Chem. (B) **44** (1939) 14. <sup>3)</sup> Siehe den Bericht in den Verh. dtsh. physik. Ges. 1939.

Stoffe, deren Moleküle freiliegende endständige  $OH$ -,  $COOH$ - oder  $NH_2$ -Gruppen tragen, wie z. B. Wasser, die niedrigen Alkohole, die Fettsäuren, die Amine usw. sind wegen der Möglichkeit starker Annäherung der  $OH$ - bzw.  $NH_2$ -Dipole aneinander und der darauf folgenden großen Wirksamkeit der Dipolrichtkräfte die charakteristischen Vertreter der zu Übermolekülbildung (stöchiometrischer Assoziation) befähigten schwachen Dipolbildner.

Dem Typus eines schwachen Dipolbildners kommt Äthylalkohol, den wir beispielhaft behandeln wollen, sehr nahe. Auf die Konzentrationsabhängigkeit seiner Orientierungspolarisation ist die DEBYESche Theorie der Rotationsbehinderung nicht anwendbar<sup>1)</sup>. Dagegen ist im Grenzfall mäßig verdünnter Lösungen auf die Konzentrationsabhängigkeit des Molekulargewichtes von in Kohlenwasserstoff gelöstem Äthylalkohol das Massenwirkungsgesetz ebenso anwendbar wie im Grenzfall des OSTWALDSchen Verdünnungsgesetzes bei den schwachen Elektrolyten. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes geschieht dabei auf der Grundlage, daß sich bei Lösungen mäßiger Konzentration Einermoleküle mit Zweiermolekülen (zweizählige Übermoleküle) und Dreiermolekülen (dreizähligen Übermoleküle) stöchiometrisch genau definierter Zusammensetzung im Gleichgewicht befinden. Unter den gleichen Voraussetzungen kann — ebenso wie bei den schwachen Elektrolyten die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit — hier die Konzentrationsabhängigkeit der Polarisation verstanden werden<sup>3)</sup>.

Wenn nur Einer- und Zweiermoleküle vorliegen, was z. B. für die kleinen Konzentrationen der Abb. 1 zutrifft, verläuft die  $(P', c)$ -Kurve monoton, unabhängig davon, ob die zweizähligen Übermoleküle polar oder unpolar sind; je nachdem, ob das mittlere Momentquadrat größer, gleich oder kleiner als das Quadrat des Moments des Einermoleküls ist, wird ein Absinken, Gleichbleiben oder Ansteigen der Kurve beobachtet. Das Auftreten eines Minimums oder Maximums ist unter diesen Umständen nicht möglich<sup>4)</sup>. Wenn neben den zweizähligen noch dreizählige Übermoleküle auftreten, ist das Auftreten eines Minimums in der  $(P', c)$ -Kurve zu verstehen, wenn das mittlere Moment der Dreiermoleküle größer ist als das Moment des Einermoleküls.

<sup>1)</sup> Siehe H. MÜLLER, Physik. Z. **36** (1935) 371.    <sup>2)</sup> Noch nicht veröffentlichte Messungen von H. DUNKEN zeigen, daß in allen diesen Fällen das Massenwirkungsgesetz anwendbar ist.    <sup>3)</sup> Siehe K. L. WOLF, H. FRAHM und H. HARMS, loc. cit.    <sup>4)</sup> Siehe K. L. WOLF und W. HEROLD, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 51.

moleküls und das Moment der Zweiermoleküle kleiner ist als das Moment des Einermoleküls. Jedoch ist aus diesen Annahmen immer noch nicht das Auftreten des z. B. bei Äthylalkohol auf das Minimum folgenden Maximums zu erklären. Dies ist erst möglich, wenn noch höhere (überwiegend unpolare) Komplexe vorliegen, wie sie nach Ausweis der Molekulargewichtsbestimmungen (siehe Abb. 3) bei Äthanol tatsächlich beobachtet werden. Die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation und deren Temperaturabhängigkeit erlaubt weiter Rückschlüsse auf den Assoziationsgrad und die Assoziationsfestigkeit. Mischungswärmen und Raumbeanspruchung schließen

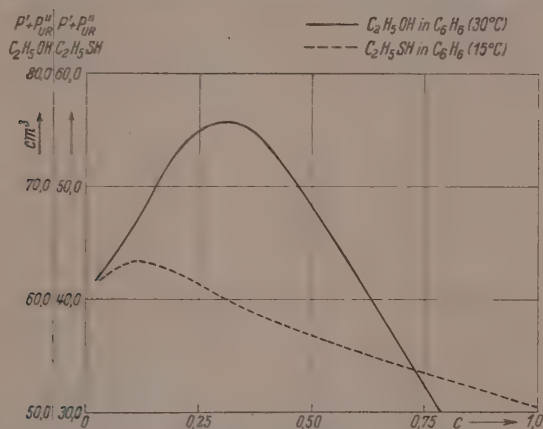


Abb. 6. Orientierungspolarisation von Äthylalkohol und Äthylmercaptan in Benzol.

wie Abb. 1a zeigt, sehr gut den Untersuchungen der Orientierungspolarisation an, was insbesondere deutlich zum Ausdruck kommt in dem starken Anstieg, den die Mischungswärmen von der Konzentration des Minimums der Orientierungspolarisationskurve nach kleinen Konzentrationen hin nehmen: Es ist der Bereich, in dem die Zweiermoleküle unter starkem Energieverbrauch und vermehrter Raumbeanspruchung in Einermoleküle zerfallen.

Der Übergang vom Äthanol zum Äthylmercaptan<sup>1)</sup>, d. h. der Übergang von der polaren OH-Gruppe mit dem freiliegenden Dipol zu der SH-Gruppe mit dem tiefer liegenden Dipol bedeutet ein Ent-

<sup>1)</sup> Über größeres Meßmaterial an Mercaptanen soll demnächst gemeinsam mit TU LIN WANG berichtet werden.

fernen vom reinen Typus des schwachen Dipolbildners. Die Konzentrationsabhängigkeit der Orientierungspolarisation des Mercaptan (siehe Abb. 6) zeigt ebenso wie der Verlauf der Änderung seiner Raumbeanspruchung mit der Konzentration (siehe Abb. 7), daß mit der Bildung von polaren Übermolekülen bei kleinen Konzentrationen zwar noch gerechnet werden muß, daß aber das auf der Bildung dieser Übermoleküle beruhende Maximum der Polarisationskurve bereits fast verschwunden ist. Dieser Befund ist so zu verstehen, daß bei den Mercaptanen die Dipolrichtkräfte nicht mehr hinreichen zur Bildung wohldefinierter Übermoleküle und zwar deshalb, weil beim Übergang

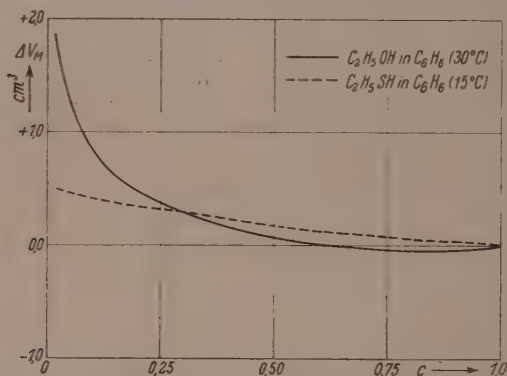


Abb. 7. Änderung der molaren Raumbeanspruchung von Äthylalkohol und Äthylmercaptan in Benzol.

von der OH-Gruppe zur SH-Gruppe nicht nur die Dipolrichtkräfte abnehmen, sondern die zu einer mehr verschmierten Wechselwirkung Anlaß gebenden Dispersionskräfte auch zunehmen. Noch klarer sollte, wie das die nebenstehende Tabelle zeigt, das Abrücken vom Verhalten schwacher Elektrolyte beim Übergang zur SeH-Gruppe d. h. zu den Selenonen hervortreten<sup>1)</sup>.

Tabelle 1. Größenordnung der elektrostatischen Bindungsenergien<sup>2)</sup>

OH—OH-	bzw. HF—HF-Bindung	10 kcal/Mol-Bindung
SH—SH-	bzw. HCl—HCl-Bindung	1 kcal/Mol-Bindung
SeH—SeH-	bzw. HBr—HBr-Bindung	$\frac{1}{10}$ kcal/Mol-Bindung
TeH—TeH-	bzw. HJ—HJ-Bindung	$< \frac{1}{10}$ kcal/Mol-Bindung.

<sup>1)</sup> Messungen an den Selenonen sind in Aussicht genommen. <sup>2)</sup> Siehe H. HARMS, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 257.

Das Vorliegen von wohldefinierten Übermolekülen geht bei den Stoffen, die sich als schwache Dipolbildner verhalten, wie unter anderen auch die Abb. 1 und 2 erweisen, entscheidend in deren Volum- und Energieverhältnisse ein, so daß auch alle anderen Eigenschaften dieser Stoffe, die irgendwie mit dem Volum oder der Energie in Zusammenhang gebracht werden können, von Art und Zahl der Übermoleküle, d. h. von Art und Grad der stöchiometrischen Assoziation bestimmt werden. Wie durch Untersuchungen über die stöchiometrische Assoziation etwa mechanische Eigenschaften von Flüssigkeiten verstanden werden können, zeige die Abb. 8, aus der hervor-

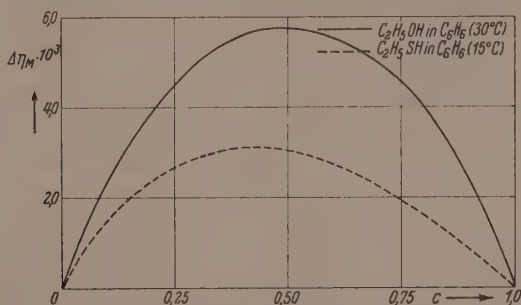


Abb. 8. Innere Schmierung  $\Delta\eta_M$  von Äthylalkohol und Äthylmercaptan in Benzol.

geht, daß mit der Verkleinerung der Übermoleküle (mit der Entassoziierung) eine innere Schmierung (das meint eine Herabsetzung der inneren Reibung) verbunden ist<sup>1)</sup>, welche beim Äthanol, bei dem beim Auflösen mehr zu entassoziieren ist, wesentlich größer beobachtet wird, als beim Äthylmercaptan, bei dem eine so ausgesprochene Übermolekülbildung wie beim Äthanol nicht besteht.

<sup>1)</sup> Näheres hierzu siehe H. HARMS, H. RÖSSLER und K. L. WOLF, Z. physik. chem. (B) **41** (1938) 321.



## Die Röntgenempfindlichkeit von flüssigem Wasser und von Eis.

Von

Paul Günther und Luise Holzapfel.

(Eingegangen am 29. 8. 39.)

Flüssiges reines Wasser zersetzt sich bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen bei Zimmertemperatur unter Bildung von Wasserstoff. Die Anzahl der entstehenden Wasserstoffmoleküle ist etwa gleich der Anzahl von Ionenpaaren, die die gleiche absorbierte Röntgenenergie bei der Absorption in Luft erzeugen würde. Dagegen konnte eine Röntgenzersetzung von Eis (bei etwa  $-180^{\circ}$ ) nicht gefunden werden. Das chemische Verhalten des Wassers gegenüber einer Bestrahlung mit Röntgenstrahlen und mit  $\alpha$ -Strahlen stimmt somit jeweils überein.

RISSE hat als erster die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Bestrahlung von Wasser mit Röntgenstrahlen beschrieben, und zwar nicht nur aus sauerstoffhaltigem<sup>1)</sup> Wasser, sondern auch aus sauerstofffreiem<sup>2)</sup>. Der letztere Befund ist die erste positive Behauptung über eine Röntgenphotolyse des reinen Wassers. RISSE beobachtete auch die gleichzeitige Verfärbung zugesetzter Molybdänsäure und vermutete hierin eine Reduktionswirkung des bei der Zersetzung des reinen Wassers zu erwartenden Wasserstoffes. Hier liegt allerdings der Einwand nahe, daß die Molybdänatome wegen ihres vergleichsweise starken Absorptionsvermögens für Röntgenstrahlen und für Elektronenstrahlen wohl primär mit dem Wasser in Reaktion treten werden. Dieser Möglichkeit gegenüber ist die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion zwischen ihnen und dem im günstigsten Falle nur in minimalen Spuren vorhandenen Wasserstoff gering. FRICKE<sup>3)</sup> und HART haben experimentell gezeigt, daß das chemische Verhalten nicht ganz reinen Wassers, z. B. einer hochverdünnten Kaliumjodidlösung, bei der Röntgenbestrahlung vom Verhalten des reinen Wassers abweicht.

Im Gegensatz zu RISSES qualitativem Befund über das reine Wasser haben später FRICKE<sup>4)</sup> und BROWNSCOMBE auf Grund einer

<sup>1)</sup> O. RISSE, Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 133.    <sup>2)</sup> O. RISSE, Fortsch. Röntgenstr. **46** (1932) 62 (Kongreßheft). Diese kurze Notiz war uns bei der Auffassung unserer früheren Arbeit (GÜNTHER und HOLZAPFEL, Z. physik. Chem. (B) **4** (1939) 346) entgangen.    <sup>3)</sup> H. FRICKE und E. J. HART, J. chem. Physics **3** (1935) 596.    <sup>4)</sup> H. FRICKE und E. R. BROWNSCOMBE, Physic. Rev. **44** (1933) 240.

quantitativen Versuches eine Zersetzlichkeit des extrem gereinigten flüssigen Wassers ausdrücklich bestritten. Bei der Aufstrahlung der sehr großen Dosis von 150 Kiloröntgen (kr) fanden die Verfasser keinen Wasserstoff und auch kein Wasserstoffsuperoxyd, obwohl ihre Analysenmethode nach ihrer Angabe von jedem noch etwa 1 Mikromol je Liter hätte nachweisen können. Dieser Befund ergab zusammen mit der bekannten  $\alpha$ -Strahlenempfindlichkeit des flüssigen Wassers sowie in Verbindung mit unserer Beobachtung<sup>1)</sup> über die Zersetzlichkeit von Wasserdampf durch Röntgenstrahlen eine Sachlage<sup>2)</sup>, bei der neue Versuche über die Röntgenphotolyse des flüssigen Wassers erforderlich zu sein schienen, und zwar nach derselben Methode, die die Zersetzung des mit Xenon sensibilisierten Wasserdampfes hatte quantitativ verfolgen lassen. Bei den neuen Versuchen mit flüssigem Wasser konnte röntgenphotolytisch entwickelter Wasserstoff mit Sicherheit identifiziert und bestimmt werden. Es wurde auch eine Röntgenphotolyse des Eises gesucht, aber nicht gefunden.

### Versuchsanordnung.

Nach der Abkühlung des bestrahlten Systems auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffes sollte der bei der Zersetzung gebildete Wasserstoff durch seinen Druck mit Hilfe eines MACLEOD-Manometers gemessen werden. Im einzelnen ergaben sich für die Anwendung dieses bei GÜNTHER und HOLZAPFEL I näher erörterten Prinzips bei der neuen Aufgabe folgende Forderungen und Möglichkeiten.

In Anbetracht der Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser und der Geringfügigkeit der durch die Röntgenreaktion zu entwickelnden Gasmenge war ein spontaner Austritt des Gases aus der Flüssigkeit ausgeschlossen. Eine Trennung der Molekülarten war nur durch eine vollständige Verdampfung des Systems zu erreichen. Bei der nachfolgenden Kondensation des Wassers im Hochvakuum konnte der Wasserstoff dann gleichgewichtsmäßig nur nach Maßgabe seines sehr geringen Druckes ( $1 \text{ bis } 4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$ ) wieder in Lösung gehen. Die Löslichkeit des Gases und seine wahrscheinlich viel bedeutungsvollere Adsorption an den Eiskristallen mußte um so weniger störend sein, je größer die entwickelte Gasmenge im Verhältnis zu der angewandten Wassermenge war. Dies ergab die Forderung nach einer hohen

<sup>1)</sup> P. GÜNTHER und L. HOLZAPFEL, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 346. Im folgenden zitiert als „G. u. H. I“. <sup>2)</sup> Die nähere Erörterung steht bei G. u. H. I, 353 ff.

räumlichen Dichte der die Reaktion auslösenden Absorptionsakt, also nach einer durchgehends hohen Strahlungsdichte in dem bestrahlten System. Die spezifische Absorption konnte aber nicht wie beim Wasserdampf durch den Zusatz einer schweren Atomart erhöht werden, weil kein in Wasser hinlänglich löslicher Stoff chemisch völlig inert ist. Es wurde deshalb mit weicher Strahlung gearbeitet und das reine Wasser in einer Schichttiefe angeordnet, die nur etwa seine Halbwertsdicke entsprach.

Um die Intensität der Einstrahlung groß zu machen, wurde die Strahlung nicht besonders gefiltert, und weil dadurch dann für die Berechnung der Versuche von vornherein weite Genauigkeitsgrenzen gegeben waren, wurde für die Messung der absorbierten Energie die Annahme eines parallelen Strahlenganges innerhalb der kurzen Laufstrecke der Strahlung in Wasser eingeführt. Der Mittelpunkt des zylindrischen Bestrahlungsgefäßes aus Quarz von nur 5 mm Durchmesser und 10 mm Länge stand 35 bis 40 mm von dem mehreren Quadratmillimeter großen Brennfleck entfernt. Da die Strahlung der Röhre innerhalb dieses kleinen ausgenutzten Raumwinkels bestimmt gleichmäßig intensiv war, konnte auf das komplizierte photographische Meßverfahren verzichtet werden, das bei G. u. H. I. angewandt worden war. Der Vorteil ergab sich aus der großen spezifischen Absorption der Flüssigkeit gegenüber der kleinen Absorption des früher untersuchten gasförmigen Systems.

Infolge der Geringfügigkeit der angewandten Wassermenge ( $0.2 \text{ cm}^3$ ) war auch der Destillationsprozeß leicht durchführbar.

Folgendes waren die Einzelheiten der Apparatur:

Röntgenröhre: Wie bei G. u. H. I. Wellenlänge hinter 1 mm Quarz (Fenster des Gefäßes)  $0.71 \text{ \AA}$  (effektiv) gemessen durch Absorption in Aluminium.

Vakuumapparatur: Das Bestrahlungsgefäß ( $0.2 \text{ cm}^3$ ) wurde durch das nach oben gehende, zum Auspumpen dienende Rohr freitragend vor dem Röhrenfenster gehalten. Die ganze Apparatur (aus Quarz verblasen) war durch eine Hahn mit weiter Bohrung (Apiezonfett) gegen die Pumpe abzuschließen. Sie bestand bis dahin aus dem kleinen Bestrahlungsgefäß ( $0.2 \text{ cm}^3$ ), dem MacLeod (100  $\text{cm}^3$ ), der Ausfrierfalle (10  $\text{cm}^3$ ) und der weiten Rohrverbindung dazwischen (11 mm Durchmesser, 85  $\text{cm}^3$  Inhalt). Nach tagelangem Evakuieren unter Ausheizen wurden die  $0.2 \text{ cm}^3$  Wasser (gereinigt wie bei G. u. H. I.) eingefüllt. Nach mehrfachen Hin- und Herdestillieren zwischen dem Bestrahlungsgefäß und der Ausfrierfalle war niemals ein Gasdruck mit dem MacLeod meßbar, wenn die Falle mit flüssigem Wasserstoff gekühlt war. Die Destillation dauerte mehrere Stunden; nach den Bestrahlungen wurde der konstante Enddruck des Wasserstoffes erst nach 10 bis 12 Stunden abgelesen.

## Ergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle in der gleichen Weise wie bei G. u. H. I verzeichnet. Die am MacLeod direkt abgelesenen Gasdrucke betrugen bei den quantitativ auszuwertenden drei ersten Versuchen 1 bis  $4 \cdot 10^{-3}$  mm. Die entwickelten Gasmengen sind zwecks verlässlicher Messung auf etwa dieselbe Größe gebracht worden wie bei G. u. H. I, doch waren hierzu längere Beirichtungszeiten erforderlich, weil mit der geringen Wassermenge nur ein Teil des Strahlungsfeldes der Röhre ausgenutzt war. Daß gegenüber solchen Gasmengen die Adsorption trotz der starken Kühlung, in der Falle, in der sich annähernd die Hälfte des Gases befand, nicht mehr entstellend ins Gewicht fiel, hatten die früheren Versuche gezeigt.

Tabelle 1. Bestrahlung von Wasser und Eis.

Nr.		Temperatur in Grad	Bestrahlungs- dauer in Stunden	cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> ge- bildet redu- ziert auf 0° und 760 mm Druck	Moleküle H <sub>2</sub> gebildet	Moleküle H <sub>2</sub> je Sek. gebildet	
1	Wasser	22	31.5	$1.54 \cdot 10^{-3}$	$4.18 \cdot 10^{16}$	$3.68 \cdot 10^{11}$	} Gleiches Be- strahlungs- gefäß in glei- cher Stellung
2	"	29	30	$1.61 \cdot 10^{-3}$	$4.35 \cdot 10^{16}$	$4.03 \cdot 10^{11}$	
3	"	24	10	$5.19 \cdot 10^{-4}$	$1.40 \cdot 10^{16}$	$3.90 \cdot 10^{11}$	
4	Eis	etwa -180	10	nicht meßbar	—	—	
5	"	" -180	17.5	"	—	—	} Anderes Be- strahlungs- gefäß in ande- rer Stellung
6	"	" -180	25	"	—	—	
7	Wasser	28	6	$4.56 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{17}$	$5.72 \cdot 10^{12}$	

Die Proportionalität der Wasserstoffausbeute mit der Bestrahlungsdauer, die sich in den Versuchen 1 bis 3 zeigt, beweist das Vorliegen einer charakteristischen röntgenphotochemischen Reaktion. [Vgl. die Erörterung bezüglich der Befunde von FRICKE und BROWNSCOMBE<sup>1)</sup> bei G. u. H. I, S. 354.]

Mit der gleichen Versuchsanordnung wurde auch die Röntgenersetzung des Eises gesucht. Die Kühlung des Bestrahlungsgefäßes erfolgte in der Weise, daß in einem darüber gesetzten Glasutzen dauernd ein Strom von kaltem Sauerstoff (Abdampf von flüssigem Sauerstoff) erhalten wurde. Auf diese Weise war die Tempe-

<sup>1)</sup> H. FRICKE und E. R. BROWNSCOMBE, Physic. Rev. **44** (1933) 240.

ratur des Eises zwar nicht genau definiert, doch dürfte dies ohne Bedeutung gewesen sein. Eine Öffnung des Stutzens zum Fenster der Röhre hin war mit dem Röhrenkörper selbst mit Wachs verklebt, so daß sich unmöglich Feuchtigkeit aus der Zimmerluft in Strahlengänge niederschlagen und die Einstrahlung schwächen konnte. Zur Herstellung eines homogenen Eisstückes mußte flüssiges Wasser gefroren werden, und hierbei ist das Bestrahlungsgefäß mehrfach gesprungen. Nachdem die Versuche 4 und 5 keine Zersetzung gezeigt hatten, wurde unter Verzicht auf eine etwaige rechnerische Auswertung zur stärkeren qualitativen Sicherung des Befundes die Einstrahlung stark erhöht, indem ein etwas längeres Gefäß ganz nahe an das geerdete Fenster der Röntgenröhre — fast bis zur Berührung — herangebracht wurde. Zuzüglich wurde noch die Belichtungszeit auf 25 Stunden erhöht, und trotzdem trat kein Wasserstoff auf. Im Gegenversuch 7 wurde dasselbe Wasser aufgeschmolzen bestrahlt und infolge der hohen Intensität trat schon nach 6 Stunden eine erhebliche Wasserstoffausbeute auf.

Die Versuche 1 bis 3 mit flüssigem Wasser können unter dem selben Gesichtspunkt ausgewertet werden wie die entsprechenden  $\alpha$ -Strahlenversuche von DUANE und SCHEUER<sup>1)</sup> und von LANNING und LIND<sup>2)</sup>, nämlich im Sinne der Frage, wie sich die Anzahl der erzeugten Wasserstoffmoleküle zur Anzahl der Ionenpaare verhält, die die gleiche absorbierte Röntgenenergie in Luft erzeugen würde.

Durch ionometrische Intensitätsmessungen hinter dem leeren und gefüllten Bestrahlungsgefäß wurde der Schwächungskoeffizient des Wassers an der 10 cm langen Strecke zu 0.81 festgestellt<sup>3)</sup>. Hier von ist als Streukoeffizient 0.22 abzuziehen. Von einer Berücksichtigung der Absorption der Streustrahlung kann wegen des kleinen Querschnittes des durchstrahlten Körpers abgesehen werden und

<sup>1)</sup> W. DUANE und O. SCHEUER, *Le Radium* **10** (1913) 33.      <sup>2)</sup> F. C. LANNING und S. C. LIND, *J. physic. Chem.* **42** (1938) 1229.      <sup>3)</sup> Vgl. hierzu und zum dem folgenden R. GLOCKER und O. RISSE, *Z. Physik* **48** (1928) 845. Unter einer plausiblen Annahme über den Schwächungskoeffizienten des Sauerstoffes erscheint dieser Wert für 0.71 Å eigentlich etwas zu niedrig. Er könnte zu etwa 0.63 Å passen, doch erschien dieser Wert als effektive Wellenlänge bei der Absorption in Aluminium erst bei hoher Schichtdicke mit mehr als 80% Schwächung. Die Inhomogenität der Strahlung und der Mangel einer genauen Kenntnis der Sauerstoffabsorption in diesem Gebiet erklären die geringe Diskrepanz, deren Folge bei den weiten Genauigkeitsgrenzen der hier möglichen Rechnung ohnehin nicht beachtlich sind.



ebenfalls von einem Einfluß der COMPTON-Elektronen wegen der großen Wellenlänge. Aus dem Absorptionskoeffizienten 0'59 ergibt sich die absorbierte Energie zu 45 % der Einstrahlung. Der Energiestrom an der Stelle der Gefäßmitte bei leerem Gefäß betrug 3'0 r/sec. Bei seiner Ermittlung konnte das Ionometer nicht an die gleiche Stelle wie das Bestrahlungsgefäß gebracht werden, weil die Fingerhuthammer sonst nicht homogen mit Strahlung erfüllt gewesen wäre, so daß eine empirische Feststellung über den Gang der Strahlungsdichte mit dem Abstand von der Röhre hierbei ein wenig extrapoliert werden mußte. Da der Querschnitt des bestrahlten Körpers nur 0'19 cm<sup>2</sup> betrug und 45 % der Einstrahlung absorbiert wurden, ergab sich die Absorption zu 0'25 r/sec. Bei einer Wellenlänge von 0'71 Å bedeutet dies für den Fall der Absorption dieser Energie in Luft die Erzeugung von  $5\cdot15\cdot10^{11}$  Ionenpaaren je Sekunde. Die Anzahl der erzeugten Wasserstoffmoleküle ist im Mittel der Versuche 1 bis 3 je Sekunde  $3\cdot87\cdot10^{11}$ , das Verhältnis der Zahl der Moleküle zur Zahl der Ionenpaare also 0'75. DUANE und SCHEUER<sup>1)</sup> haben bei ihren  $\alpha$ -Strahlenversuchen hier den Wert 1'06 gefunden, und im Hinblick auf die mögliche Genauigkeit unserer Versuche ist die Übereinstimmung durchaus befriedigend. Der Unterschied erklärt sich zum Teil daraus, daß bei unserer Versuchsanordnung der an den Eiskristallen adsorbierte Wasserstoff der Messung entgangen ist. Doch dürfte dies zur Erklärung nicht hinreichen. Außerdem könnte die absorbierte Energie etwas zu hoch veranschlagt sein.

LANNING und LIND<sup>2)</sup> haben in neuen, sehr eingehenden Versuchen über die  $\alpha$ -Strahlensersetzung von Wasser für das Verhältnis der zersetzten Wassermoleküle zur Zahl der in Wasser gebildeten Ionen 0'74 oder 0'87 gefunden und interpretieren dies als 1. Zur Berechnung der Ionisation von Wasser durch Röntgenstrahlen fehlt die Kenntnis der maßgeblichen Ionisationsarbeit<sup>3)</sup>, doch liegt der Einfluß dieses Unterschiedes wohl innerhalb der Fehlergrenzen aller Versuche. Unsere Zahl 0'75, die für Luftionisierung berechnet ist,

<sup>1)</sup> W. DUANE und O. SCHEUER, *Le Radium* **10** (1913) 33.      <sup>2)</sup> F. C. LANNING und S. C. LIND, *J. physic. Chem.* **42** (1938) 1229. Vgl. auch C. E. NÜRNBERGER, *J. physic. Chem.* **38** (1934) 47.      <sup>3)</sup> Sie dürfte näher an dem für Luft geltenden Wert liegen als an dem Wert für Xenon. Zwar entspricht  $H_2O \rightarrow H_2O^+$  nach LANNING (*Ann. Physik* **13** (1932) 599) 12'4 eV, also fast übereinstimmend mit  $X \rightarrow X^+$  12'08 eV, doch ist die Ionisierung beim Durchgang von Elektronenstrahlen bei mehratomigen Stoffen verhältnismäßig geringer als bei einatomigen.

stimmt — aber sicher nur zufällig — mit den Einzelwerten von LANNING und LIND noch etwas besser überein als mit DUANE und SCHEUER.

Auch bezüglich des negativen Befundes beim Eis besteht Übereinstimmung mit DUANE und SCHEUER, indem diese bei der  $\alpha$ -Strahlenzersetzung von Eis bei der Temperatur der flüssigen Luft eine mehr als 20mal geringere Zersetzlichkeit feststellten als beim flüssigen Wasser. Bei unseren quantitativ ausdeutbaren Versuchen 4 und 5 konnte eine entsprechend geringe Röntgenempfindlichkeit nicht erkennbar werden. DUANE und SCHEUER erhielten bei der Zersetzung von Eis stöchiometrisches Knallgas in sehr geringer Menge, also gar kein Wasserstoffsuperoxyd, so daß ein Einfluß der Unbeweglichkeit der Atome im Gitter auf die Reaktion nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ vorhanden ist.

Ein Unterschied zwischen der Röntgenstrahlenempfindlichkeit und der  $\alpha$ -Strahlenempfindlichkeit des Wassers im flüssigen Zustand besteht nach unseren Versuchen also nicht. Dem Befund von FRICKE und BROWNSCOMBE über das Vorhandensein eines solchen Unterschiedes widersprechen die in unserer Versuchsanordnung gewonnenen Ergebnisse. Diese bestätigen andererseits den eingangs erwähnten qualitativen Befund von RISSE<sup>1)</sup>. Auch das Eis verhält sich beiden Strahlenarten gegenüber insofern gleich, als es eine viel höhere Beständigkeit zeigt als das flüssige Wasser.

Es bleibt noch übrig, unsere neuen Versuche mit unseren früheren über die Röntgenempfindlichkeit des mit Xenon sensibilisierten Wasserdampfes zu vergleichen. Das Verhältnis der gebildeten Wasserstoffmoleküle zur Zahl der im gleichzeitig anwesenden Xenon gebildeten Ionenpaare wurde dort im Mittel zu 1'31 gefunden. Wäre die Berechnung nicht für Xenonionen durchgeführt worden, wie es dort sinnvoll war, sondern auch für Luftionen, so ergäbe sich fast der Wert 2 in erheblicher Abweichung von dem jetzt für flüssiges Wasser gefundenen Wert 0'75. Aber die Beziehung auf die Luftionisierung ist in keinem Fall unmittelbar bedeutungsvoll, da ja in keinem der Systeme Luft vorhanden ist, und sie wurde hier nur

---

1) Auf Grund einer freundlichen Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. RISSE über die Einzelheiten seiner damaligen Versuche können wir sagen, daß diese, soweit eine Abschätzung möglich ist, auch quantitativ mit den unseren in Übereinstimmung sind.

durchgeführt, um den Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren zu gewinnen. Bezieht man rein experimentell ohne eine Annahme über die Ionisierung den Umsatz direkt auf die absorbierte Röntgenenergie, der hier der Energie der ausgelösten Sekundärelektronen praktisch gleich ist, so erscheinen im sensibilisierten Dampf zur Entwicklung eines Mols Wasserstoff  $1.6 \cdot 10^{13}$  erg erforderlich zu sein und im flüssigen Wasser  $4.1 \cdot 10^{13}$  erg. Dieser Unterschied ist aber nicht reell, sondern beruht jedenfalls zum Teil auf einer erheblich zu niedrigen Abschätzung der absorbierten Energie bei dem Versuch mit Wasserdampf, wie dies schon bei G. u. H. I angenommen wurde. Aus der Beschreibung der Apparaturen in dieser und der früheren Arbeit geht schon rein anschaulich hervor, daß das Verhältnis der je Sekunde absorbierten Energiebeträge ungleicher gewesen sein muß als 0.25 r zu 0.29 r, wie es die sehr verschiedenartig durchgeführten Abschätzungen ergaben. Nun ist das Verfahren bei G. u. H. I offensichtlich mit einer verkleinernden systematischen Fehlerquelle behaftet.

Die Energiebestimmung beruhte auf dem Vergleich zweier photographischer Schattenbilder (des Bestrahlungsgefäßes mit und ohne Füllung), und bei den Aufnahmen war die Strahlung sehr viel stärker ausgefiltert (zwecks Erzielung bequemer Belichtungszeiten) als bei den Reaktionsversuchen. Die Filterung bedeutete für die Strahlung Härtung und Homogenisierung und dies weiter für das Schattenbild Verarmung an Kontrasten. Da bei den Aufnahmen die stärksten Schwärzungen durch passende Einstellung der Belichtungszeiten einander annähernd gleich gemacht worden waren (zwecks richtiger Ausnutzung der Gradation), so wurden zwei zu ähnliche Schattenbilder miteinander verglichen, also wurde die absorbierte Energie zu niedrig bestimmt.

Erhöht man in dem abgeschätzten Verhältnis der Elektronenenergien, die in dem Dampf—Xenon-Gemisch bzw. in flüssigem Wasser 1 Mol Wasserstoff freimachen,  $1.6 : 4.1 = 1 : 2.51$ , die erste Zahl beträchtlich, was bestimmt erforderlich ist, und setzt die zweite nennenswert herab, so nähert man sich einem Verhältnis  $1 : 1.6$ . Das dürfte etwa das umgekehrte Verhältnis der Totalionisationen von Röntgenstrahlen in Xenon und in Wasser sein, und wenn dieses Energieverhältnis wirklich bestünde, so spräche das dafür, daß bei der Röntgenphotolyse des Wassers die Ionen selbst eine entscheidende Rolle spielen, und zwar die Xenonionen in der Auswirkung die gleiche wie die Ionen des Wassers selbst. Doch reicht die Genauigkeit unserer Energieabschätzungen noch keinesfalls dazu aus, um über diese Möglichkeit entscheiden zu können.

### Zusammenfassung.

1. Die Bildung von Wasserstoff aus flüssigem Wasser bei der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ist durch eine Druckmessung bestimmbar, wenn das unzersetzte Wasser im Hochvakuum verdampft und bei sehr tiefer Temperatur wieder kondensiert wird.

2. Bei der Bestrahlung von Eis mit großen Röntgendosen ist ein Nachweis von Wasserstoff nach diesem Verfahren nicht gelungen.

3. Flüssiges Wasser und mit Xenon sensibilisierter Wasserdampf (60 mm  $H_2O$  + 400 mm X) werden durch Röntgenstrahlen ungefähr quantitativ gleich zersetzt, nämlich so, daß auf die Bildung eines Ionenpaares etwa die Bildung eines Wasserstoffmoleküls entfällt.

Das Institut dankt dem Stifterverband der Deutschen Forschungsgemeinschaft dafür, daß er die Durchführung der Arbeit durch die Gewährung eines Stipendiums an einen der Verfasser (HOLZAPFEL) ermöglicht hat.

Dem Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt dankt das Institut für die Überlassung von flüssigem Wasserstoff.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

(Vorläufige Mitteilung.)

# Über die Mischungsentropie von Systemen mit langkettigen Verbindungen und ihre statistische Erklärung.

Von

Kurt H. Meyer.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 39.)

1. Es wird gezeigt, daß in allen bis jetzt untersuchten Systemen aus einer flüchtigen (Index 1) und einer kettenpolymeren (Index 2) Komponente die Mischungsentropie  $\Delta S_1$  größer ist als die ideale Mischungsentropie.

2. Es wird eine statistische Erklärung für diese Erscheinung gegeben.

Die Mischungsentropie von Systemen mit langkettigen Verbindungen ist in einer Reihe von Arbeiten in unserem Laboratorium untersucht worden. Das Versuchsmaterial ist jetzt genügend groß und gesichert, um einige Schlußfolgerungen allgemeiner Art zu ziehen. Darüber sei in folgender vorläufiger Mitteilung berichtet.

Wir bezeichnen im folgenden als ideale Lösung eine Lösung, die bei allen Temperaturen und Drucken der Bedingung genügt:

$$1. \Delta \bar{F}_1 = \bar{F}_1 - F_1^0 = RT \ln N_1.$$

Sie genügt auch den Bedingungen:

$$2. \Delta H_1 = \bar{H}_1 - H_1^0 = 0,$$

$$3. \Delta \bar{S}_1 = \bar{S}_1 - S_1^0 = -R \ln N_1.$$

Wir bezeichnen diese Entropiedifferenz als „ideale Mischungsentropie“.

Eine Lösung, die die Bedingung 2 erfüllt, wollen wir als „athermische“ Lösung bezeichnen; eine Lösung, die die Bedingung 3 erfüllt, bezeichnen wir nach einem Vorschlag von HILDEBRAND als „reguläre“ Lösung.

Die ideale Lösung ist demnach ein Spezialfall sowohl der athermischen wie der regulären Lösung: sie ist athermisch und regulär.

Es erscheint zweckmäßig, zunächst die Mischungsentropie von Systemen aus niedermolekularen Stoffen an Hand der Angaben des Schrifttums zu behandeln und erst dann auf unsere eigenen Ergebnisse einzugehen.



### 1. Athermische Systeme aus Molekülen ähnlicher Größe.

Aus dem vorliegenden Versuchsmaterial geht hervor, daß athermische Mischungen aus kleinen Molekülen innerhalb der Versuchsfehler sich wie ideale Lösungen verhalten (Systeme: Äthylenchlorid - Propylenchlorid, Benzol - Toluol, Chloroform - Anilin<sup>1)</sup>, Äther - Benzol<sup>2)</sup>, Methylalkohol - Äthylalkohol<sup>2)</sup>, Zinntetrachlorid - Kohlenstofftetrachlorid<sup>3)</sup>, Chlorbenzol - Brombenzol<sup>2)</sup>, Schwefelkohlenstoff - Kohlenstofftetrabromid<sup>4)</sup>). Die Aktivitäten der Komponenten sind gleich ihren Molenbrüchen. Ausnahmen von dieser Regel sind bis jetzt nicht gefunden worden.

Rein thermodynamisch läßt sich dies nicht voraussehen<sup>5)</sup>, wohl aber statistisch; denn die ideale Mischungsentropie ist zu erwarten bei Mischungen, die bei allen Temperaturen athermisch sind und in denen ein beliebiges Molekül mit irgend einem anderen Molekül der Mischung vertauschbar ist. Ein solches System wäre z. B. eine athermische Mischung aus Molekeln, die sich wie gleich große, starre Kugeln benehmen. Für diesen Fall ergeben nämlich die Überlegungen von BOLTZMANN, daß die Zunahme der Möglichkeiten der Anordnung (Komplexionen) der Entropiezunahme entspricht nach

$$\bar{S}_1 - S_1^0 = R \ln \frac{\mathfrak{P}_1^2}{\mathfrak{P}_1^0} = -R \ln N_1.$$

( $\mathfrak{P}_1^0$  Zahl der Komplexionen der Molekeln eines Mols der reinen Substanz 1,  $\mathfrak{P}_1^2$  der Substanz 1 in Mischung mit 2).

In diesen athermischen niedermolekularen Mischungen gilt also das **RAOULTSche Gesetz**:

$$a_1 = N_1 = \frac{w_1/M_1}{w_1/M_1 + w_2/M_2}.$$

Kennen wir also bei einer beliebigen bekannten Gewichtskonzentration die Aktivität  $a_1$  der Komponente 1, so können wir daraus bei bekannten Gewichtskonzentrationen  $w_1$  und  $w_2$  sofort das Ver-

<sup>1)</sup> G. WEISSENBERGER und Mitarbeiter, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **134** (1935) 301, 483.    <sup>2)</sup> G. C. SCHMIDT, Z. physik. Chem. **121** (1926) 246.    <sup>3)</sup> G. C. SCHMIDT, Z. physik. Chem. **121** (1926) 246. J. H. HILDEBRAND, Solubility. 2. Aufl. **1936**. 26.    <sup>4)</sup> A. E. KORVEZEE, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53** (1934) 464.

<sup>5)</sup> Die HÜCKELSche thermodynamische Beweisführung, daß jede athermische Mischung auch ideal sei, ist, wie unter anderem aus GUGGENHEIMS und FOWLERS Arbeiten hervorgeht, unhaltbar. Vgl. E. HÜCKEL, Z. Elektrochem. **42** (1936) 753 und dagegen E. A. GUGGENHEIM, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 151 und R. H. FOWLER und G. S. RUSHBROOKE, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 1272.

hältnis  $M_1 : M_2$  entnehmen, und falls  $M_1$ , das Molekulargewicht des Lösungsmittels, bekannt ist, auch  $M_2$ , dasjenige der gelösten Substanz, erhalten.

## 2. Endo- und exotherme Systeme aus Molekülen ähnlicher Größe.

Die Aktivitäten sind hier nicht mehr gleich den Molenbrüchen der Komponenten. Wie das vorliegende, ziemlich umfangreiche, großenteils von C. G. SCHMIDT<sup>1)</sup> stammende Versuchsmaterial zeigt, liegen die Aktivitäten der Komponenten unter den Werten der Molenbrüche, falls  $H_1 - H_1^0$  negativ ist, d. h. falls beim Mischen Anziehungskräfte abgesättigt werden. Diese Anziehungskräfte ziehen gewissermaßen die Komponenten in die flüssige Phase hinein und vermindern so ihre Aktivität.

Ist  $H_1 - H_1^0$  positiv, so wird die Aktivität  $a_1$  größer sein als  $N_1$  und  $a_2$  größer als  $N_2$ ; die Komponenten werden aus der Mischung „hinausgedrückt“.

Wie ferner HILDEBRAND<sup>2)</sup>, der ebenso wie SCHMIDT auf diese Regel hinweist, ausführt, sind die schwach endothermen oder exothermen Systeme aus niedermolekularen Verbindungen annähernd regulär; die Abweichungen der Aktivität bzw. der freien Energie vom idealen Verhalten rühren also in erster Linie von der energetischen Wechselwirkung her.

Doch treten auch deutliche Abweichungen vom annähernd regulären Verhalten auf. So wurde am System Schwefelkohlenstoff—Benzol eine Mischungsentropie gefunden, die erheblich höher als die ideale Mischungsentropie ist<sup>3)</sup>. Diese Erscheinung ist nicht unerklärlich; denn wenn, wie es z. B. bei polaren Flüssigkeiten der Fall ist, in der reinen Phase einer Komponente eine nicht regellose Anordnung herrscht, deren Regelmäßigkeit beim Mischen verlorengeht, so drückt sich dies in einer zusätzlichen Entropiezunahme aus.

## 3. Systeme aus Molekülen ungleicher Größe.

Wo. OSTWALD<sup>4)</sup> und W. HALLER<sup>5)</sup> haben darauf hingewiesen, daß Systeme mit hochpolymeren langkettigen Verbindungen eine starke Verminderung der Aktivität gegenüber dem idealen Ver-

<sup>1)</sup> C. G. SCHMIDT, Z. physik. Chem. **101** (1922) 286; **121** (1926) 221. <sup>2)</sup> J. H. HILDEBRAND, Solubility, 2. Aufl. New York 1936, S. 57. <sup>3)</sup> G. SCATCHARD,

Chem. Rev. **8** (1931) 321. <sup>4)</sup> Wo. OSTWALD, Kolloid-Z. **46** (1928) 259.

<sup>5)</sup> W. HALLER, Kolloid-Z. **56** (1931) 257.

halten zeigen, die nicht durch energetische Wechselwirkung erklärt werden kann und daher auf eine abnorm hohe Mischungsentropie zurückgeführt werden muß. Da die damals vorliegenden experimentellen Angaben nicht einwandfrei erschienen, ist dieses Problem seit eingehend von uns bearbeitet worden.

Eine partielle molare Mischungsentropie, die viel größer als  $-R \ln N_1$  war, konnte bei folgenden Systemen nachgewiesen werden:

Cyclohexan	Ölsäure-oleyester <sup>1)</sup>
<i>n</i> -Hexan	Ölsäure-oleyester <sup>1)</sup>
Tetrachlorkohlenstoff	Ölsäure-oleyester <sup>1)</sup>
Chloroform	Ölsäure-oleyester <sup>1)</sup>
Cyclohexan	Thapsiasäure-dioleyester <sup>1)</sup>
<i>n</i> -Hexan	Thapsiasäure-dioleyester <sup>1)</sup>
Tetrachlorkohlenstoff	Thapsiasäure-dioleyester <sup>1)</sup>
Chloroform	Thapsiasäure-dioleyester <sup>1)</sup>
Hexan	Oktadecan <sup>2)</sup>
Benzol	Oktadecan <sup>2)</sup>
Kohlenstofftetrachlorid	Oktadecan <sup>2)</sup>
Benzol	Dibutylvalerianat <sup>3)</sup>
Propylbromid	Dibutylvalerianat <sup>3)</sup>
Benzol	Dibutylsebacat <sup>3)</sup>
Propylbromid	Dibutylsebacat <sup>3)</sup>
Cyclohexanon	Nitrocellulose <sup>4)</sup>
Toluol	Kautschuk <sup>5)</sup>
Toluol	Guttapercha <sup>6)</sup> .

In den endothermen Systemen wird die Abweichung der Aktivität vom idealen Verhalten durch die Energiewirkung abgeschwächt, in den exothermen Systemen verstärkt.

Als charakteristisch sei die Aktivität der flüchtigen Komponenten in drei Systemen mit Thapsiasäureester wiedergegeben (Abb. 1). Man erkennt, daß der Verlauf der Aktivität im endothermen System mit Hexan sich der idealen Aktivität nähert, während das exotherme System mit Chloroform noch mehr als das athermische mit Tetra

<sup>1)</sup> K. H. MEYER und M. LÜHDEMANN, *Helv. Chim. Acta* 18 (1935) 30.

<sup>2)</sup> CH. G. BOISSONNAS, unveröffentlicht. <sup>3)</sup> CH. G. BOISSONNAS, *Helv. chim. Acta* 20 (1937) 768.

<sup>4)</sup> CH. G. BOISSONNAS und K. H. MEYER, *Helv. chim. Acta* 20 (1937) 783.

<sup>5)</sup> K. H. MEYER, E. WOLFF und CH. G. BOISSONNAS, *Przemysla Chemicznego* 1938, 441.

<sup>6)</sup> E. WOLFF, unveröffentlicht.

chlorkohlenstoff vom idealen Verhalten abweicht. Die Wirkung der Anziehungskräfte ist also gleichartig wie bei den niedermolekularen Systemen; ihre Wirkung überlagert sich der anomalen Mischungsentropie.

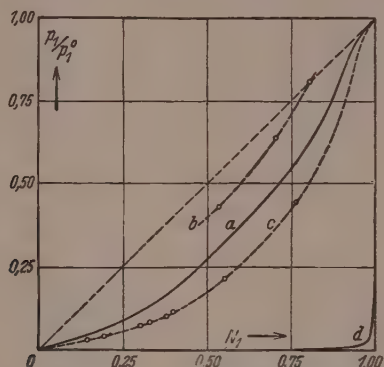


Abb. 1. Aktivitäten der flüchtigen Komponente in den Systemen: Thapsiasäuredioleylester mit a)  $\text{CCl}_4$ , (athermisches System), b) Hexan (endothermes System), c)  $\text{CHCl}_3$  (exothermes System), d) Kautschuk in Toluol.

Welch hohe Werte die Mischungsentropie annehmen kann, zeigt folgende Tabelle, die aus den neueren Versuchen von BOISSONNAS und WOLFF über das System Toluol – Kautschuk entnommen ist (vgl. auch Fig. 1, Kurve d).

Tabelle 1. ( $w$  = Konzentration der Komponente 2 in g/g Lösung.)

$w$	$N_2$	$T\Delta\bar{S}_1$ ideal	$T\Delta\bar{S}_1$ gefunden
0.3	$0.146 \cdot 10^{-3}$	$+0.086$ cal/mol	$> + 5$ cal/mol
0.4	0.227	0.134	$> 12$
0.5	0.341	0.201	$> 37$
0.6	0.512	0.302	$> 88$
0.7	0.795	0.468	$> 178$
0.8	1.36	0.802	$> 321$
0.9	3.06	1.81	$> 637$
0.95	6.43	3.79	$> 950$

#### 4. Die statistische Erklärung der abnormen Mischungsentropie.

Da sich die abnorm hohe Mischungsentropie an allen Systemen aus einer niedermolekularen und einer kettenpolymeren Komponente gefunden hat, scheint eine Gesetzmäßigkeit vorzuliegen, für die in der Tat eine statistische Erklärung gegeben werden kann.

Das Experiment zeigt, daß in der athermischen Mischung aus Tetrachlorkohlenstoff und Thapsiasäuredioleylester (Molekulargewicht 787) bei sehr kleiner Konzentration von Tetrachlorkohlenstoff die Aktivität des letzteren gerade so groß ist wie in einer idealen Lösung in einer Flüssigkeit vom Molekulargewicht 240.

Ein ähnliches Verhalten zeigt das System Toluol — Kautschuk bei kleinen Toluolkonzentrationen. Die Aktivität des Toluols im Kautschuk ist gleich der Aktivität in einem Toluol „ideal“ lösenden Mittel vom Molekulargewicht  $\sim 400$ . Und zwar ist diese Aktivitätserhöhung auf eine anomal hohe Entropiedifferenz zwischen Toluol in Toluol ( $S_1^0$ ) und Toluol in Kautschuk ( $S_1$ ) zurückzuführen, beruht also wegen

$$\bar{S}_1 - S_1^0 = R \ln \frac{\mathfrak{P}_1}{\mathfrak{P}_1^0}$$

auf einer Vervielfachung von  $\mathfrak{P}_1$ , der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit des Toluols, in der Kautschukphase. Diese Vervielfachung könnte auf hypothetische, die Bewegungen der schwingenden Toluolmoleküle beeinflussenden Effekte des hochpolymeren Lösungsmittels zurückgehen, was unwahrscheinlich ist. Es ist wahrscheinlicher, daß den Toluolmolekeln in der Kautschukphase mehr Anordnungsmöglichkeiten geboten werden, als die Zahl der vorhandenen Kautschukmolekeln voraussehen ließe unter der Annahme, daß jede ganze Kautschukkette mit einem Toluolmolekül Platz tauschen könne.

Wir wollen modellmäßig überlegen, wie viele Anordnungsmöglichkeiten für weiße Kugeln (Toluolmoleküle) zur Verfügung stehen, wenn sie mit schwarzen Kugeln Platz tauschen können, die durch Bindungen zu mehr oder weniger langen Ketten (Kautschukketten) verknüpft sind. Wir wollen die Zahl der in diesem System für die Toluolmoleküle möglichen Komplexionen mit derjenigen Zahl vergleichen, die sich in einem System ergeben, in dem gleich viel schwarze Kugeln vorhanden sind, welche aber nicht zu Ketten vereinigt sind und eine Substanz von niederem Molekulargewicht repräsentieren.

Ein Blick auf Abb. 2a und b zeigt, daß die Zahl der Komplexionen für weiß bei kleinen Konzentrationen von weiß in beiden Fällen gleich ist: Im speziellen Falle der Abb. 2a und b können die beiden Toluolmoleküle zwei beliebige Plätze besetzen. Auch erhellt, daß die Länge der Ketten (d. h. das Molekulargewicht der hochpolymeren Substanz) bedeutungslos wird. Die Entropieänderung für weiß (Toluol) beim Übergang der beiden Toluolmoleküle aus der



reinen Toluolphase in das Kettensystem ist die gleiche wie beim Übergang in das System mit freien Kugeln.

Übertragen wir diese modellmäßigen Überlegungen auf unsere Systeme, so ist zunächst zu bemerken, daß eine derartige Biegsamkeit, wie wir sie in der Abbildung angenommen haben, nicht bei aneinandergereihten  $\text{CH}_2$ - oder Isoprengruppen besteht. Die Lage einer Isoprengruppe in einer Kautschukkette wird weitgehend durch das Nachbarkettenglied bestimmt; es herrscht innerhalb der Kette eine „Nahordnung“. Aber je weiter ein Kettenglied von dem hervorgehobenen Gliede entfernt ist, desto weniger ist seine Lage durch das letztere bestimmt, bis es sich schließlich ebenso frei benehmen kann

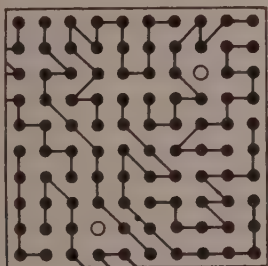


Abb. 2a.

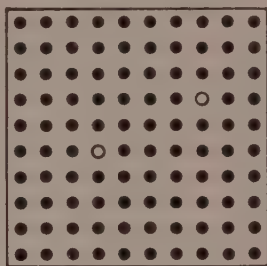


Abb. 2b.

Anordnungsmöglichkeiten für weiß im System mit schwarzen Ketten (a) und mit schwarzen Kugeln (b). Bei hoher Konzentration von schwarz ist die Zahl der Komplexionen für weiß in beiden Fällen gleich.

wie die benachbarten Kugeln in der Kette der Abb. 2a. Man kann also nicht annehmen, daß  $\text{CH}_2$ -Gruppen oder ähnliche kleine Kettenstücke mit einem niedermolekularen Stoff Platz tauschen können, sondern muß größere erwarten: Wie bereits erwähnt, besitzt Toluol in Kautschuk bei sehr hoher Konzentration des letzteren die gleiche Aktivität wie in einem Lösungsmittel vom Molekulargewicht 400, das mit Toluol eine ideale Lösung bildet.

Wenn wir andere entropische Einflüsse vernachlässigen, wozu wir bei der Ähnlichkeit der Kraftfelder und der Abwesenheit beträchtlicher Mischungswärme berechtigt sind, so können wir die hohe Mischungsentropie des Toluols  $\Delta S_1$  darauf zurückführen, daß sich im Kautschuk Kettenteile vom Molekulargewicht 400, die sechs zusammenhängenden Isoprenresten entsprechen, in bezug auf den Platz-

wechsel mit Toluol wie freie Moleküle verhalten, was recht gut zu den obigen qualitativen Überlegungen stimmt.

Bei größeren Konzentrationen von weiß (Toluol) ändert sich das Bild. Abb. 3a und b läßt erkennen, daß die Anordnungsmöglichkeiten für weiß (Toluol) im System weiße Kugeln (Toluol)—schwarze Ketten (Kautschuk) viel geringer sind als in dem System weiße Kugeln (Toluol)—schwarze Kugeln (niedermolekularer Kohlenwasserstoff). Die Anordnungsmöglichkeiten für weiß werden im System Kugeln—Ketten (Toluol—Kautschuk) durch die Bedingung, daß die Kettenglieder

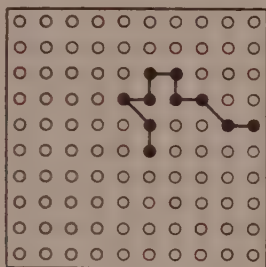


Abb. 3a.

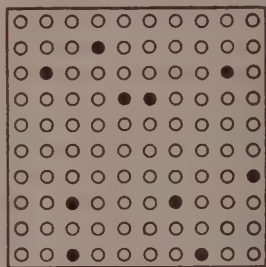


Abb. 3b.

Anordnungsmöglichkeiten für weiß im System mit schwarzen Ketten (a) und schwarzen Kugeln (b). Bei niedriger Konzentration von schwarz sind die Komplexionen für weiß im Falle b zahlreicher.

miteinander verbunden sein müssen, eingeschränkt. Dadurch werden alle Komplexionen ausgeschlossen, in denen diese Bedingung nicht erfüllt ist, z. B. eine Anordnung ähnlich wie in Abb. 3b.

Neben diesen rein statistischen Betrachtungen kann man auch kinetische Überlegungen anstellen, wie es HALLER<sup>1)</sup> getan hat. Die Kettenmolekeln führen nach HALLER infolge der freien Drehbarkeit um die Einfachbindungen unter den Wärmestößen der Umgebung „schlängelnde Bewegungen“ aus, die bei nicht unendlicher Verdünnung zu Zweierstößen und zu einem zusätzlichen Abstoßungsausdruck führen. Da die Zweierstöße proportional dem Quadrat der Konzentration der Kettenteile zunehmen, verläuft der Zusatzdruck bei geringen Konzentrationen proportional  $N_2^2$ . Da er ebenso wie der reine osmotische Druck auf die Wärmebewegung zurückgeht, wächst er proportional  $T$ .

<sup>1)</sup> W. HALLER, Kolloid-Z. 56 (1931) 257.

Wir haben also für den Druckanteil, der auf der Wärmebewegung bzw. der Entropiedifferenz beruht:

$$PV_1 = RT \frac{w_2 M_1}{M_2} + RT b w_2^2$$

VAN'T HOFF-  
sches Glied      zusätzliches  
Entropieglied.

Die Formel verlangt ein lineares Ansteigen von  $P/w$  mit  $w$ , was, wie die Kurven Abb. 4 zeigen, sehr gut er-

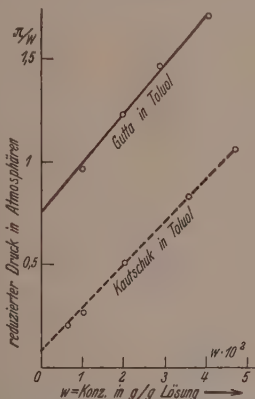


Abb. 4. Reduzierte osmotische Drücke von Kautschuk und Gutta in Toluol.

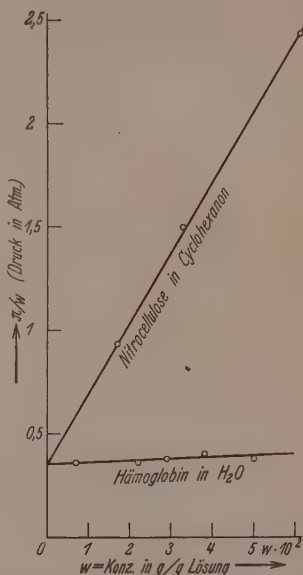


Abb. 5. Reduzierte osmotische Drücke von Nitrocellulose und Hämoglobin.

füllt ist. — Die statistischen Betrachtungen erklären auch, warum die Abweichungen bei kettenpolymeren Substanzen viel größer sind als bei kugelförmigen Molekülen gleich hohen Molekulargewichtes. In Abb. 5 ist die  $P/w$ -Kurve des Hämoglobins<sup>1)</sup> (Molekulargewicht 69000) in Wasser angegeben, die zeigt, daß Hämoglobin in Wasser bei geringen Konzentrationen an Hämoglobin sich beinahe wie eine ideale Lösung verhält gegenüber einer Nitrocellulose vom Molekulargewicht 70000, einem Kautschuk vom Molekulargewicht 250000 und einer Gutta-percha vom Molekulargewicht 30000 (Abb. 4), die erhebliche Abweichungen erkennen lassen.

Eine ausführlichere Mitteilung wird demnächst in den „Helvetica Chimica Acta“ erscheinen.

<sup>1)</sup> Nach G. S. ADAIR, zitiert nach PAULI-VALKÓ, Kolloidchemie der Eiweißkörper. 2. Aufl. Leipzig 1933, S. 183.

# **Bemerkungen zu den Arbeiten von G. V. SCHULZ über den osmotischen Druck und den Zustand des Lösungsmittels im System Aceton-Nitrocellulose<sup>1)</sup>.**

Von

**Ch. G. Boissonnas und Kurt H. Meyer.**

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 39.)

Es wird an Hand der experimentellen Angaben von G. V. SCHULZ gezeigt, daß die osmotischen Messungen dieses Autors fehlerhaft und zur Berechnung der Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie unbrauchbar sind.

Vor einiger Zeit veröffentlichten wir<sup>2)</sup> eine Arbeit über den Temperaturkoeffizienten des osmotischen Druckes von Nitrocelluloselösungen, in der gezeigt wurde, daß die Verdünnungsentropie erheblich größer als die ideale Verdünnungsentropie ist.

Bald darauf erschien eine Abhandlung von G. V. SCHULZ über den gleichen Gegenstand. In einer darauf folgenden Mitteilung<sup>3)</sup> haben wir gezeigt, daß die Arbeitsweise von SCHULZ fehlerhaft ist und daß er außerdem bei der Berechnung der Verdünnungsentropie und -wärme den Fehler gemacht hatte, die sehr erhebliche Änderung des Molekularvolumens des Lösungsmittels mit der Temperatur zu vernachlässigen, wodurch er im Endresultat Fehler von bis zu 100% erhielt. Bei korrekter Berechnung der Entropie aus seinen Drucken erhielten wir recht unwahrscheinliche Resultate.

In einer darauffolgenden Mitteilung (II) hat SCHULZ eine neue Berechnung angestellt und dabei den von uns monierten Fehler ausgemerzt; er erkennt also die Stichhaltigkeit unseres Einwandes an, ohne dies allerdings irgendwie zum Ausdruck zu bringen. Aber gleichzeitig entdeckt er einen zweiten Fehler in seiner ersten Berechnung, der eine zweite Korrektur verlangt. Bei seiner unvollkommenen Versuchsanordnung wird nämlich beim Erwärmen etwas Lösungsmittel aus der mit Lösung gefüllten Zelle gepreßt, so daß sich die Zusammensetzung der Lösung ändert und sich die bei zwei Temperaturen ge-

---

<sup>1)</sup> G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) **180** (1937) 1 (I); (B) **40** (1938) 319 (II); (A) **184** (1939) 1 (III).    <sup>2)</sup> CH. G. BOISSONNAS und KURT H. MEYER, Helv. chim. Acta **20** (1937) 783.    <sup>3)</sup> Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 108.

messenen Drucke nicht mehr auf vergleichbare Lösungen beziehen. Dies war in der ersten SCHULZschen Arbeit nicht berücksichtigt worden. Die beiden Korrekturen sollen sich nun größtenteils kompensieren, so daß sich schließlich Verdünnungswärmen ergeben, die nur 30 % von denen abweichen, die SCHULZ in der ersten Arbeit ausgerechnet hatte.

Wir hatten ursprünglich nicht die Absicht, auf die SCHULZsche Arbeit zu antworten, weil es mangels genauerer Angaben über das Verhältnis des Volumens der SCHULZschen Zelle zu der Kapillare nicht möglich ist, die zweite Korrektur nachzuprüfen und weil durch die SCHULZschen neueren Bemerkungen nicht unser Einwand widerlegt wird, daß seine „statische“ Methode zur Messung eines sich mit der Zeit verändernden Druckes unbrauchbar ist. Aber eine neuere Arbeit von SCHULZ (III), in der er unsere eigenen Resultate mit offensichtlich falschen Argumenten angreift, zwingt uns zu einer erneuten Erwiderung.

SCHULZ behauptet zunächst, „Systeme, bei denen die Entropievermehrung bei der Verdünnung größer als die Mischungsentropie ist, sind bisher nicht mit Sicherheit gefunden worden“. Unter „Mischungsentropie“ versteht er dabei die „ideale Mischungsentropie“, eine Gleichsetzung, die, obwohl vielfach gebräuchlich, doch unberechtigt ist. Wir haben dazu zu bemerken, daß nicht nur die Arbeit von K. H. MEYER und R. LÜHDEMANN<sup>1)</sup>, ferner unsere eigene eingangszitierte und eine weitere Arbeit des einen von uns, in der direkte calorimetrische Messungen über einige von BRÖNSTED untersuchten Systeme angestellt wurden<sup>2)</sup>, das Gegenteil beweisen, sondern daß eine Mischungsentropie, die größer als die ideale Entropie ist, sich auch bei niedermolekularen Mischungen, wie z. B. beim System Benzol—Schwefelkohlenstoff findet<sup>3)</sup>.

Weiterhin behauptet SCHULZ, daß unsere Resultate „außerordentlich unsicher“ seien, da wir die „Einstellung des Gleichgewichtes nicht abgewartet“ hätten. Demgegenüber können wir beweisen, daß gerade im Gegenteil die SCHULZschen Messungen deswegen unbrauchbar sind, weil er glaubte, ein Gleichgewicht erreicht zu haben, während seine eigenen experimentellen Angaben das Gegenteil bezeugen.

<sup>1)</sup> K. H. MEYER und R. LÜHDEMANN, *Helv. chim. Acta* **18** (1935) 307.

<sup>2)</sup> CH. G. BOISSONNAS, *Helv. chim. Acta* **26** (1937) 768.

<sup>3)</sup> G. SCATCHARD, *Chem. Rev.* **8** (1913) 321.



Wir geben alle von SCHULZ<sup>1)</sup> angegebenen Drucke in Tabelle 1 wieder:

Tabelle 1.

$c$	$p \cdot 10^3$	
	14·5°	39·5°
10	5·76	6·15
	5·85	6·23
	5·97	6·42
19·8	15·6	16·4
	17·2	17·9
	17·2	18·15
29·5	29·6	30·9
	29·45	30·55
	30·0	31·2

Man erkennt, daß alle Drucke mit der Zeit zunehmen, am meisten (etwa 10%) die Drucke bei  $c = 19·8$ . Die Änderung des Druckes mit der Zeit ist hier größer als die ganze Druckdifferenz bei den beiden Temperaturen, auf deren Messung die Berechnung der Entropie zurückgeht.

Die Behauptung von SCHULZ, daß er stets die Einstellung des Gleichgewichts abgewartet habe, ist somit im Widerspruch mit seinen eigenen Angaben.

Leider ist der gleiche Fehler auch in anderen Arbeiten von SCHULZ zu bemerken. Wir geben in Tabelle 2 seine „statischen“ Messungen des Druckes von Methylcelluloselösungen<sup>2)</sup>: auch hier steigen die aufeinanderfolgenden Einzelwerte an.

Tabelle 2. Osmotische Drucke der Methylcellulose III.

$c$ (g/l)	Einzelwerte von $p$ in Atm. $10^3$		
1	0·6	0·6 /	0·65
2	1·4	1·55	1·55
3	2·35	2·4	2·45
4	3·3	3·4	3·5
5	3·95	4·0	
6	5·15	5·2	
8	7·9		
10	10·5	10·7	
15	16·8	17·6	

<sup>1)</sup> Arbeit I. loc. cit., S. 1; Tabelle 3; auch in der anschließenden Tabelle 4, in der Polystyrollösungen gemessen werden, steigt der Druck mit der Zeit beträchtlich an. <sup>2)</sup> G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (A) 177 (1936) 453.

SCHULZ hat diesen systematischen Gang seiner Drucke nicht bemerkt und nimmt offenbar an, daß das Mittel aus diesen Werten irgendeine physikalische Bedeutung hat. Wohin SCHULZ mit dieser Art Messungen kommt, geht deutlich aus den Methylcellulosewerten hervor, die graphisch in Abb. 1 wiedergegeben sind. SCHULZ hatte in einem Diagramm auf die graphische Angabe der Drucke der Präparate I und IV verzichtet, da „sich die Kurven sonst zu sehr überschneiden würden“.

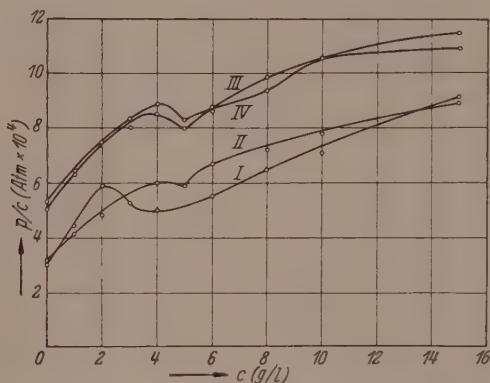


Abb. 1. Reduzierte osmotische Drucke ( $p/c$ ) von vier Präparaten von Methylcellulose. Nach Messungen von G. V. SCHULZ.

Es ist nach obigem einleuchtend, daß die Buckel und Überschneidungen davon herrühren, daß beliebige Drucke für „Gleichgewichtsdrucke“ gehalten würden.

Es ist unverständlich, daß SCHULZ an seiner unbrauchbaren Methode festhält, obwohl wir ihn auf die Fehler bereits ausdrücklich hingewiesen hatten und obwohl seit langem Autoren, denen es auf möglichste Genauigkeit ihrer Messungen ankommt, die Kompensationsmethode benutzen, die rasches Arbeiten bei gleichbleibender Konzentration erlauben. Wir nennen als Beispiele: BERKELEY und HARTLEY<sup>1)</sup>, SOERENSEN<sup>2)</sup>, VAN CAMPEN<sup>3)</sup>, R. O. HERZOG und

<sup>1)</sup> BERKELEY und HARTLEY, in FINDLAY, *Osmotic pressure*, 2. Aufl. London 919. *Philos. Trans. Roy. Soc. London (A)* **206** (1906) 481; **209** (1908) 177, 319. *Proc. Roy. Soc. London (A)* **82** (1909) 271. <sup>2)</sup> SOERENSEN, *Z. physik. Chem.* **06** (1919) 2. <sup>3)</sup> VAN CAMPEN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **50** (1931) 915.

H. M. SPURLIN<sup>1)</sup>, BUCHNER und SAMWELL<sup>2)</sup> und neuerdings CARTER und RECORD<sup>3)</sup>.

Unter den gegebenen Umständen erübrigt es sich, auf die Schlussfolgerungen und Theorien von SCHULZ einzugehen, solange sie auf experimentellen Grundlagen beruhen, die nicht denjenigen Anforderungen entsprechen, die man unbedingt an Messungen dieser Art stellen muß.

---

<sup>1)</sup> R. O. HERZOG und H. M. SPURLIN, Z. physikal. Chem. (A) Bodenstein-Festband (1931) 239.    <sup>2)</sup> BUCHNER und SAMWELL, Akad. Wetensch. Amsterdam **3** (1930) 749.    <sup>3)</sup> CARTER und RECORD, J. chem. Soc. London **1939**, 660, 664.

## Das Trennrohr<sup>1)</sup>.

### I. Grundlagen eines neuen Verfahrens zur Gasentmischung und Isotopentrennung durch Thermodiffusion.

Von

K. Clusius und G. Dickel.

(Mit 21 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 2. 9. 39.)

A. Einleitung, S. 397. — B. Prinzip des Trennrohres, S. 398. — C. Vorversuche. 1. Versuchsanordnung, S. 400. 2. Entmischungsversuche. a)  $CO_2-H_2$ , S. 402. b) Luft, S. 403. c) Zwei Vorlesungsversuche ( $Xe-H_2$ ,  $Br_2-H_2$ ), S. 404. d) Teilweise Trennung der Neonisotope, S. 405. — D. Systematische Behandlung des Trennrohres. 1. Begriffsbestimmungen, S. 407. 2. Versuchsanordnung. a) Bestimmung des Transportes, S. 409. b) Bestimmung der Endkonzentration (Trennschärfe), S. 410. 3. Temperaturverteilung im Trennrohr, S. 411. — E. Die Gesetze des Trennrohres: Versuchsergebnisse und ihre Diskussion. 1. Einfluß von Gasdruck, Rohrradius und Temperaturdifferenz. a) Auf den Transport, S. 414. b) Auf die Endkonzentration (Trennschärfe), S. 419. 2. Einfluß der Rohrlänge auf die Zusammensetzung des Gases. a) Die Konzentrationsverteilung längs des Trennrohres, S. 426. b) Quantitative Erfassung des kontinuierlich geführten Zerlegungsprozesses, S. 431. c) Das gestaffelte Trennrohr, S. 434. 3. Einfluß der Versuchsdauer: die Einstellzeit, S. 438. — F. Anwendungen und Aussichten des Trennrohrverfahrens. 1. Trennung azeotroper Gemische, S. 444. 2. Gasreinigung, S. 444. 3. Nachweis gasförmiger Assoziate, S. 444. 4. Abscheidung von Nebeln, S. 445. 5. Trennung isosterer und isomerer Gasgemische, S. 446. 6. Isotopentrennung, S. 447. Trennung von Flüssigkeitsgemischen, S. 449. 8. Abänderungen des Trennrohrverfahrens, S. 450.

### A. Einleitung.

Seit einer Reihe von Jahren beschäftigt sich der eine von uns mit dem Mechanismus der Ausbreitung und Ernährung von Flammen in explosiven Gasgemischen. Dabei wurden unter bestimmten Versuchsbedingungen auffällige Entmischungserscheinungen beobachtet, die nicht ohne weiteres durch die gewöhnliche Diffusion erklärt werden konnten. Nach und nach drängte sich der Gedanke auf, daß die von ENSKOG und CHAPMAN entdeckte Thermodiffusion bei den beobachteten Erscheinungen eine Rolle spielen könnte, wodurch unsere Aufmerksamkeit auf dieses bisher wenig beachtete gaskinetische

<sup>1)</sup> D 19.

Phänomen gelenkt wurde. Im Laufe der Entwicklung hat sich aus unseren Untersuchungen, die noch in verschiedener Richtung fortgesetzt werden, eine Arbeit ergeben, die mit dem ursprünglichen Fragenkomplex nicht mehr in ersichtlichem Zusammenhange steht und daher eine gesonderte Veröffentlichung rechtfertigt. Es handelt sich dabei um die Auffindung eines Verfahrens zur Gasentmischung und Isotopentrennung, das sich durch seine allgemeine Anwendbarkeit und Einfachheit auszeichnet.

### B. Das Prinzip des Trennrohres.

1. Die thermische Diffusion wurde zuerst auf Grund theoretischer Erwägungen von ENSKOG und offenbar unabhängig von diesem Forscher etwas später von CHAPMAN vorausgesagt<sup>1)</sup>. Sie bewirkt in einem Gasgemisch, das einem Temperaturgefälle ausgesetzt ist, einen Diffusionsprozeß in dem Sinne, daß die leichten Moleküle bevorzugt an die Stellen höherer Temperatur wandern. Diesem an sich relativ geringfügigen Effekt arbeitet die gewöhnliche Diffusion entgegen, die eine gleichmäßige Verteilung der Moleküle anstrebt. Der Gleichgewichtszustand ist dann erreicht, wenn die in der Zeiteinheit durch die Thermodiffusion hervorgerufene Entmischung durch die gewöhnliche Diffusion gerade wieder rückgängig gemacht wird.

Es sei etwa ein Gemisch zweier Gase in einer horizontal liegenden Röhre von rechteckigem Querschnitt mit der Höhe  $h$  und der Länge  $l$  eingeschlossen (Abb. 1). Falls das Rohr in allen Teilen gleichmäßig temperiert ist, wird der die Zusammensetzung angegebende Molenbruch  $\gamma$  unabhängig von der Höhe  $h$  sein. Dies ist in dem daneben gezeichneten Diagramm durch die gestrichelte Linie angedeutet. Erwärmt man nun die Oberseite des Rohres auf die höhere Temperatur  $T_h$  unter gleichzeitiger Kühlung der Unterseite auf die Temperatur  $T_k$ , so bewirkt der Wärmestrom das Einsetzen der Thermodiffusion. Die leichtere Komponente wird an der warmen Deckfläche, die schwerere an der kalten Bodenfläche des Rohres angereichert. Die

---

<sup>1)</sup> D. ENSKOG, *Physik. Z.* **12** (1911) 538. *Z. Physik* **2** (1911) 538. Dissertation Upsala 1917. *Ann. Physik* **38** (1912) 750; **3** (1929) 629. S. CHAPMAN, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **93** (1917) 1. *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **217** (1917) 157; (1918) 181. *Philos. Mag.* **34** (1917) 146; **38** (1919) 182; **7** (1919) 1. Die Überlegungen der älteren Arbeiten von CHAPMAN sind durch einen Rechenfehler entstellt, wie ENSKOG gezeigt hat (*Ark. f. Mat. Astr. och Phys.* **16** (1921)). Bezüglich einer richtig gestellten Ableitung, siehe S. CHAPMAN und W. HAINSWORTH, *Philos. Mag.* **48** (1924) 593.



erzwungene Entmischung  $\Delta\gamma$  ist nur gering; sie beträgt beiläufig bei Temperaturgradienten von  $1000^\circ/\text{cm}$  in Isotopengemischen größenordnungsmäßig nur Bruchteile von 1%.

Es sei bemerkt, daß alle vor unserer Notiz in den Naturwissenschaften vom Juli 1938<sup>1)</sup> erschienenen Arbeiten über die Thermodiffusion sich nur mit den in Abb. 1 dargestellten oder ihnen äquivalenten Verhältnissen beschäftigt haben. So hat besonders IBBS mit seinen Mitarbeitern in zahlreichen Arbeiten den Entmischungseffekt in ruhenden Gasen in Abhängigkeit von Temperaturdifferenz, Zusammensetzung und Druck durch Wärmeleitfähigkeitsmessungen untersucht<sup>2)</sup>. G. und O. BLÜH haben die Thermodiffusion wegen ihrer Geringfügigkeit sogar interferometrisch verfolgt<sup>3)</sup>. Bei einigen Untersuchungen hat IBBS das Gemisch das Rohr durchströmen lassen, in-

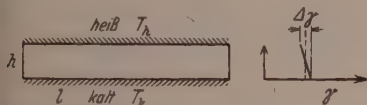


Abb. 1. Der Wärmestrom in dem Kasten bewirkt eine Konzentrationsverschiebung  $\Delta\gamma$  zwischen heißer und kalter Wand durch Thermodiffusion.

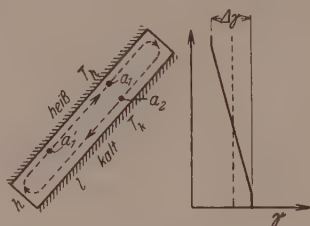


Abb. 2. Nach dem Trennrohrprinzip erzeugt der Wärmestrom noch eine Konvektionsströmung, so daß die Konzentrationsverschiebung durch Thermodiffusion  $\Delta\gamma$  an den Rohrenden vervielfacht wird.

dem es etwa am linken Ende eintrat und am rechten Ende in zwei Teilströmen an der heißen bzw. kalten Wand herausgeleitet wurde; aber die Strömung der kalten und heißen Gase erfolgte gleichinnig, so daß auch dieser Vorgang nur den Entmischungseffekt einer Trennstufe geben konnte.

<sup>1)</sup> K. CLUSIUS und G. DICKEL, Naturwiss. **26** (1938) 546. <sup>2)</sup> T. L. IBBS, Proc. Roy. Soc. London (A) **99** (1921) 385; **107** (1925) 470. T. L. IBBS und L. UNDERWOOD, Proc. Phys. Soc. London **39** (1927) 227. T. L. IBBS, K. E. GREW und A. A. HIRST, Proc. Phys. Soc. London **41** (1929) 456. T. L. IBBS und K. E. GREW, Proc. Phys. Soc. London **43** (1931) 142. T. L. IBBS und A. C. R. WAKEMAN, Proc. Phys. Soc. London **44** (1932) 613. Siehe auch G. A. ELLIOT und I. MASSON, Proc. Roy. Soc. London **39** (1927) 227. I. W. H. LUGG, Philos. Mag. **8** (1929) 1019. J. SCHEWE, Dissertation Marburg 1937. <sup>3)</sup> G. und O. BLÜH, Z. Physik **90** (1934) 12. M. PUSCHNER, Z. Physik **106** (1937) 597.

2. Der leitende Gedanke des neuen Verfahrens besteht darin, den durch die Temperaturdifferenz hervorgebrachten Wärmestrom unter gleichzeitiger Wirkung der Thermo-diffusion zu der Ausbildung einer Konvektionsströmung zu benutzen, die das heiße Gas am kalten im Gegenstrom vorbeiführt, wodurch der Trenneffekt verstärkt wird.

Zur Ausbildung dieser Verhältnisse ist es notwendig, das Rohr aus der horizontalen in eine geneigte Lage zu bringen (Abb. 2). Es bildet sich dann eine Konvektionsströmung in dem durch die gestrichelten Pfeillinien angegebenen Sinne aus, da das Gas an der heißen Deckfläche aufsteigt und an der kalten Bodenfläche abgleitet. Bei geeignet gewählten Dimensionen der Apparatur und der Druck- sowie Temperaturverhältnisse treten jetzt folgende Vorgänge auf:

a) Durch Thermodiffusion tritt Entmischung ein, so daß ein herausgegriffenes heißes Volumenelement  $a_1$  bevorzugt die leichtere Komponente enthält, während ein gegenüberstehendes kaltes Volumenelement  $a_2$  bevorzugt die schwerere Komponente aufweist.

b) Die Konvektionsströmung transportiert das Element  $a_1$  mechanisch auf die kalte Seite an die Stelle, die vorher  $a_2$  innehatte, während der Platz von  $a_1$  durch das Volumenelement  $a'_1$  eingenommen wird. Dabei ist zu beachten, daß zu Beginn des Versuches  $a_1$  dieselbe Zusammensetzung wie  $a'_1$  hatte.

c) Im Augenblick, in dem  $a_1$  und  $a'_1$  sich gegenüberstehen, sind diese Volumenelemente nicht mehr hinsichtlich der Thermodiffusion im Gleichgewicht miteinander, so daß erneut leichte Komponente nach der heißen Wand und schwere nach der kalten diffundieren muß.

Durch diesen Prozeß, der sich fortlaufend wiederholt, wird die leichte Komponente bevorzugt an die heiße Wand und von dort an das obere Rohrende, die schwere Komponente bevorzugt an die kalte Wand und damit nach dem unteren Rohrende befördert. Die an den Rohrenden sich einstellende Änderung der Zusammensetzung  $\Delta\gamma$  ist — wie das Diagramm Abb. 2 zeigt — nun um vieles größer als in Abb. 1.

## C. Die Vorversuche.

### 1. Versuchsanordnung.

1. Es ist sofort klar, daß die Trennwirkung von der Konvektionsgeschwindigkeit, dem Abstand von heißer und kalter Wand und der Rohrlänge abhängig sein muß. Eine wirksame Anordnung wird eine gegen den Querschnitt große Länge aufweisen müssen. Ferner muß

der Konvektionsstrom die richtige Geschwindigkeit haben. Bei zu rascher Konvektion steht den Molekülen nicht genügend Zeit zur Verfügung, um durch Diffusion in Austausch zu treten, so daß eine größere Entmischung unmöglich wird. Ist andererseits die Konvektion zu langsam, so wird zwar das Thermodiffusionsgleichgewicht gut eingestellt, aber gleichzeitig wird das längs des Rohres erzielbare Konzentrationsgefälle durch die Selbstdiffusion des Gases niedrig gehalten. Es muß danach ein bestimmter Konvektionsstrom existieren, bei dem das Konzentrationsgefälle längs der Wände ein Maximum und die Entmischung ein Optimum erreicht. Die später zu besprechenden Versuche haben diese Erwartung in vollem Umfange bestätigt.

Der dem Verfahren zugrunde liegende Gedanke wurde nun erstmalig in einer Anordnung verwirklicht, bei der die kalte und die heiße Wand vertikal aufgestellt waren. Als „kalte Wand“ diente eine von außen gekühlte Glasröhre, während ein in der Rohrachse ausgespannter, elektrisch geheizter Draht die „heiße Wand“ abgab.

Der geeignete Durchmesser des Rohres wurde durch eine Überschlagsrechnung gefunden<sup>1)</sup>. Nach der Diffusionsgleichung ist

$$\overline{\Delta x^2} = 2 D t, \quad (1)$$

wobei  $\overline{\Delta x^2}$  das mittlere Verschiebungsquadrat eines Teilchens,  $D$  die Diffusionskonstante in  $\text{cm}^2/\text{sec}$  und  $t$  die Zeit in Sekunden bedeuten. Verlangt man nun, daß die Thermodiffusion sich größenordnungsmäßig in  $\sim 0.1$  sec einstellen soll und berücksichtigt man, daß die Diffusionskoeffizienten der Gase bei Atmosphärendruck  $\sim 0.7 \text{ cm}^2/\text{sec}$  betragen, so erhält man für  $\Delta x$  eine Strecke von  $\sim 0.4$  cm, was einem Rohrdurchmesser von rund  $0.8$  cm entspricht. Andererseits fanden wir durch Einblasen von Rauch in ein verschlossenes Rohr von  $1.0$  cm Durchmesser, in dem ein axial ausgespannter Draht auf glühende Rotglut gebracht war, daß die Konvektion schätzungsweise mit einer Geschwindigkeit von  $20 \text{ cm/sec}$  lief, so daß die Gasschichten in  $0.1$  sec, die für die Thermodiffusion zur Verfügung standen, auf einer Strecke von etwa  $2$  cm aneinander vorbeiglichen, was durchaus in der richtigen Größenordnung lag.

2. Die verwendete Anordnung, die wir Trennrohr genannt haben, ist auf Abb. 3, S. 409, dargestellt. Sie wurde zuerst für die

<sup>1)</sup> Die folgende Überlegung wurde erstmalig auf der Deutschen Naturforscherversammlung in Stuttgart am 18. September 1938 in einem Vortrag über „Isotope, ihre Trennung und Verwendung in der Forschung“ von einem von uns mitgeteilt.

Entmischung eines  $H_2$ — $CO_2$ -Gemenges erprobt. Der innere Rohrdurchmesser betrug 1.0 cm, und die wirksame Länge, auf die sich heißer Draht und kalte Wand gegenüberstanden, maß 93 cm. Am oberen Ende befand sich eine Kugel von ungefähr 1 l Inhalt zur Aufnahme des Ausgangsgemisches. Die am unteren Ende angebrachte seitliche Abzweigung war durch einen kapillaren Hahn mit einer Gasbürette verbunden. Als Heizdraht diente ein Chromnickeldraht von 0.3 mm Durchmesser; er war am unteren und oberen Ende in Stahlstäbe hart eingelötet, die die Stromzuführung bewirkten. Der untere Stab war noch mit einem gleichzeitig zur Führung dienenden Gewicht versehen und tauchte in Quecksilber, damit der Draht trotz der Verlängerung durch die Erhitzung straff gespannt und doch in sicher leitender Verbindung mit der Stromzufuhr blieb. Das Trennrohr wurde in der Vertikalen genau ausgerichtet. Dies geschah am besten so, daß neben dem Rohr ein Lot aufgehängt und die Lotschnur mit dem glühenden Draht im verdunkelten Zimmer in zwei zueinander senkrechten Richtungen zur Deckung gebracht wurde.

## 2. Entmischungsversuche.

### a) Kohlendioxyd—Wasserstoff.

Darauf evakuierten wir das Trennrohr und füllten es mit einem Gemisch von 42.5 %  $CO_2$  und 57.5 %  $H_2$  bis zum Atmosphärendruck. Nach den Versuchen von CHAPMAN und DOOTSON war bei diesem Gemisch ein besonders großer Trenneffekt zu erwarten<sup>1)</sup>. Der Draht wurde mit Gleichstrom auf etwa 500° C erhitzt und nach einstündigem Betrieb wurden innerhalb einer weiteren Stunde 20 ccm Gas langsam in die Bürette abgezogen. Die Analyse ergab praktisch reines Kohlendioxyd; ein winziger durch Kalilauge nicht absorbierbarer Gasrest konnte mengenmäßig an der Bürette nicht mehr genau abgelesen werden.

Sehr aufschlußreich war bei diesen Versuchen die Beobachtung der Drahttemperatur im verdunkelten Zimmer. Beim Einschalten des Stromes blieb der Draht wegen der relativ guten Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches zunächst dunkel; gleich darauf begann er aber am unteren Ende schwach zu glühen. Diese Zone verschob sich in dem Maße, wie die Entmischung fortschritt, langsam nach oben, während der untere Teil wegen der schlechten Wärmeleitung des Kohlendioxyds immer stärker ins Glühen kam und sich schließlich auf eine Temperatur

<sup>1)</sup> S. CHAPMAN und F. W. DOOTSON, *Philos. Mag.* **33** (1917) 268.

einstellte, die nach einer pyrometrischen Messung zwischen  $650^{\circ}$  und  $700^{\circ}$  lag. Bereits nach einer Viertelstunde war der Prozeß beendet. In dem oberen Teil des Trennrohres blieb der Draht auf eine Länge von etwa 10 cm völlig dunkel, um dann nach einem kurzen Übergang von einigen Zentimetern eine bis zum unteren Ende konstante Glüh-temperatur anzunehmen. Wir durften schließen, daß in letzterem Bereich das Gas aus reinem Kohlendioxyd bestand, und daß ein Rohrstück von 15 cm zur quantitativen Entmischung bereits ausreichte. Diese Wirksamkeit der einfachen Anordnung übertraf unsere kühnsten Erwartungen.

### b) Entmischung von Luft.

Für einen zweiten Versuch wurde das Trennrohr mit trockener Luft von Atmosphärendruck gefüllt. Den Draht erhitzen wir auf etwa  $650^{\circ}$  C und zogen nach 5 Stunden im Verlaufe von  $1-1\frac{1}{2}$  Stunden  $20\text{ cm}^3$  zur Analyse ab. Das Gas bestand zu  $39\cdot5\%$  aus Sauerstoff. Nach weiteren 2 Stunden wurden nochmals  $12\text{ cm}^3$  rasch entnommen, die nach der Analyse  $38\cdot5\%$   $O_2$  aufwiesen. Bei einem dritten Versuch wurden nach 5 Stunden sofort  $15\text{ cm}^3$  Gas abgefüllt; diese enthielten  $38\%$   $O_2$ .

Ein anderes Trennrohr von  $0\cdot84\text{ cm}$  Durchmesser lieferte bei einem Versuch in 5 Stunden  $12\text{ cm}^3$  Gas von  $43\cdot0\%$   $O_2$  und in einem weiteren Versuch nach  $3\frac{3}{4}$  Stunden  $10\text{ cm}^3$  Gas von  $40\cdot7\%$   $O_2$ ; im Mittel also eine Konzentrationsverschiebung auf  $41\cdot8\%$   $O_2$ .

Darauf wurde ein Trennrohr von  $0\cdot84\text{ cm}$  Durchmesser angefertigt, das eine wirksame Länge von 260 cm hatte; die Drahttemperatur betrug rund  $650^{\circ}$  C. Nach etwa 8 Stunden wurden hintereinander drei Proben von je  $30\text{ cm}^3$  entnommen. Sie hatten einen Gehalt von  $53\cdot5\%$ ,  $40\cdot0\%$  und  $28\cdot0\%$   $O_2$ . Diese Analysen ließen den Schluß zu, daß in erster Näherung ein lineares Konzentrationsgefälle im Trennrohr herrschen mußte, wie wir es auch nach den später (siehe S. 431) zu erörternden Überlegungen erwartet hatten. Eine Überschlagsrechnung zeigte ferner, daß die entnommene Gasmenge etwa in der halben Länge des Rohres enthalten war; der Endzustand konnte also noch nicht eingetreten sein. Es wurde daher ein neuer Versuch angesetzt und über 5 Tage ausgedehnt; im Verlauf dieser Zeit wurden folgende Ergebnisse gefunden:

Stunden	1·5	24	50	100	125
% $O_2$	31·5	57	68	68	74



Bei dieser Gelegenheit beobachteten wir, daß das Rohr erschütterungsempfindlich ist. Wenn der Draht ins Schwingen kommt, bilden sich Wirbel im Gas, die die für die Trennung notwendigen Strömungsverhältnisse zerstören. So erklärt es sich, daß eine Anreicherung zwischen 50 und 100 Stunden wegen verschiedener durch äußere Umstände bedingter Erschütterungen unterblieb. Wir sind auch nicht sicher, ob in dieser Versuchsreihe wirklich der Endwert erreicht worden ist.

### c) Zwei Vorlesungsversuche mit dem Trennrohr.

Als unsere Versuche so weit gediehen waren, wünschten wir, das dem Trennverfahren zugrunde liegende Prinzip möglichst anschaulich sichtbar zu machen. Einen wertvollen Hinweis in dieser Richtung bot die schon S. 402 beschriebene Beobachtung über die Temperaturverteilung des Heizdrahtes bei dem Versuch mit dem  $\text{CO}_2$ — $\text{H}_2$ -Gemisch. Für einen Demonstrationsversuch war aber ein Edelgas-Wasserstoffgemisch der  $\text{CO}_2$ — $\text{H}_2$ -Mischung vorzuziehen, da dann chemische Umsetzungen völlig ausgeschlossen sind.

1. Trennung von Xenon-Wasserstoff. Ein Rohr aus Jenaer Glas von etwa 65 cm Länge und 1.4 cm innerer Weite erhielt einen axial ausgespannten Nichromdraht von 0.2 mm Stärke. Stählerne Federn an den Enden sorgten für eine gleichmäßige Spannung des Drahtes, auch wenn er durch einen Strom von  $\sim 1.6$  A Stärke zum schwachen Glühen gebracht war. Auf eine Wasserkühlung konnte ganz verzichtet werden, denn die Kühlung durch die umgebende Luft genügte hier vollkommen. Dieses Rohr füllten wir mit einem etwa 50%igen Xenon—Wasserstoff-Gemisch bis zu einem Gesamtdruck von 400 mm. Ein Argon—Wasserstoff-Gemisch hätte wohl die gleichen Dienste geleistet; doch konnten wir hoffen, daß das Xenon wegen des sehr großen Massenunterschiedes den Effekt besonders rasch und deutlich zeigen würde. Die Entmischung vollzog sich beim Stromdurchgang in etwa 2 Minuten, indem das nach oben fortschreitende Aufglühen des Drahtes die Abscheidung des die Wärme schlecht leitenden Xenons am unteren Ende anzeigte, während das obere Ende wegen des guten Leitvermögens des Wasserstoffes ganz dunkel blieb. Zwischen beiden Zonen lag ein nur 3 bis 4 cm langes Übergangsgebiet.

Die Anordnung gestattete noch die Durchführung eines weiteren aufschlußreichen Versuches. Drehte man nämlich das Rohr mi

seinem entmischten Inhalt um  $180^\circ$ , so daß das Xenon sich oben und der Wasserstoff sich unten befanden, so trat keineswegs eine rasche Vermischung der beiden Gase ein. Noch nach 5 bis 10 Minuten zeigte das Aufleuchten des nunmehr oben gelegenen Drahtendes beim Wiedereinschalten des Stromes, daß das Xenon trotz seiner über 65mal größeren Dichte auf dem Wasserstoff „schwamm“. Dieser Effekt veranschaulichte auch qualitativ, daß die richtigen Rohrdimensionen so beschaffen sein mußten, daß die äußere Reibung der Gase sich stark bemerkbar machen konnte.

2. Trennung von  $Br_2$ — $He$ . Einen weiteren Vorlesungsversuch, der den Vorteil hatte, bei gewöhnlicher Beleuchtung gut sichtbar zu sein, bot die Entmischung eines Gemenges von 75 %  $He$  — 25 %  $Br_2$ . In einem Rohr von 70 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser war mittels gehärteter Platinfedern ein Platiniridiumdraht von 0,4 mm Stärke ausgespannt. Die Wasserkühlung war wieder entbehrlich, zumal der Draht durch einen Strom von 1,5 A nur auf  $300^\circ$  erhitzt zu werden brauchte. Schon wenige Sekunden nach dem Stromdurchgang war ein deutlicher Unterschied in der Färbung zwischen dem oberen und unteren Rohrende festzustellen. Nach etwa 1 Minute hatte sich unten ein ringförmiger Beschlag von flüssigem Brom gebildet, der bald zu einem Tropfen zusammenlief. In etwa 10 Minuten war die Entmischung vollzogen und im oberen Rohrende kein Brom mehr zu erkennen.

#### d) Die teilweise Trennung der Neonisotope.

1. Die vorstehend beschriebenen Versuche hatten den Nachweis erbracht, daß das neue Verfahren zur Gasentmischung in den verschiedensten Fällen verwendbar war. Allerdings mußte man sich vor Augen halten, daß die untersuchten Gemische auch durch andere Methoden getrennt werden konnten, und daß es dazu der Thermoeffusion gar nicht bedurft hätte.

Das Verfahren mußte indessen erheblich an Interesse gewinnen, wenn sich zeigen ließ, daß es nicht nur gewöhnliche Gasgemische, sondern auch isotope Gemenge zu trennen oder wenigstens anzureichern erlaubte. Über diese Möglichkeit war allerdings zu Anfang unserer Versuche nichts Sicheres bekannt, wenn auch schon CHAPMAN entsprechende Rechnungen angestellt und den Vorschlag gemacht hatte, statt der gewöhnlichen Diffusion die Thermoeffusion zur Isotopentrennung heranzuziehen. Doch findet sich in seiner Arbeit eine Andeutung, wie die Durchführung des Prozesses praktisch

gestaltet werden muß<sup>1)</sup>. Einige Jahre später kam MULLIKEN sogar zu der Auffassung, daß die Thermodiffusion der gewöhnlichen Diffusion als Grundlage eines Trennverfahrens unterlegen ist<sup>2)</sup>.

2. Der Versuch wurde mit Neon in dem auf S. 403 erwähnten 260 cm langen Trennrohr bei einer Temperaturdifferenz von 600° C vorgenommen und lieferte ein sehr zufriedenstellendes Ergebnis. Um Spuren schwererer Gase fernzuhalten, ließen wir das von der Firma Linde freundlichst gestiftete Edelgas vor dem Eintritt in das Trennrohr durch ein mit geglühter Aktivkohle gefülltes und in flüssige Luft tauchendes U-Rohr streichen. Nach 8 Tagen wurden 10 cm<sup>3</sup> Neon an der schweren Seite entnommen und mittels einer I.G.-Schwebewaage auf die Dichte geprüft. Es ergab sich ein Atomgewicht von  $20.68 \pm 0.02$  gegenüber  $20.17 \pm 0.02$  Einheiten des Ausgangsgases; der internationale Wert für das Atomgewicht ist 20.18 Einheiten. Wenn wir auch alle erdenklichen Vorsichtsmaßregeln angewandt hatten, um eine Verunreinigung mit Gasen höherer Dichte — insbesondere Luft — unmöglich zu machen, so war der Ausfall gerade dieses Experimentes für die weitere Entwicklung des Verfahrens doch zu entscheidend als daß wir uns auf eine einzige Bestimmungsmethode verlassen durften. Auf unsere Bitte hat daher Herr Prof. MATTAUCH, damals noch in Wien, unsere Probe massenspektroskopisch untersucht und uns freundlichst folgendes Ergebnis zur Verfügung gestellt:

	<sup>20</sup> Ne	<sup>21</sup> Ne	<sup>22</sup> Ne
Normales Neon . .	90.0%	0.3%	9.7%
Trennrohrprobe . .	68.4%	0.6%	31.0%

Aus diesen Daten ergibt sich ein chemisches Atomgewicht von  $20.62 \pm 0.02$ , was mit dem von uns erhaltenen Wert 20.68 gut übereinstimmt, wenn man bedenkt, daß bei der Gasdichtebestimmung alle Verunreinigungen mitgemessen werden, die sich am schweren Ende nahezu quantitativ anreichern müssen. Besonders wertvoll schien uns die Tatsache zu sein, daß die seltene Komponente <sup>21</sup>N in ihrer Konzentration verdoppelt worden war.

<sup>1)</sup> S. CHAPMAN, Philos. Mag. 38 (1919) 186. Es wird am Ende dieser Veröffentlichung ausdrücklich betont, daß der heiße Gasbehälter über dem kalten angeordnet sein müsse, um Konvektionsströmungen zu vermeiden. Gerade die geeignete Benutzung der Konvektion ist aber für das Trennrohrverfahren charakteristisch und für den Erfolg ausschlaggebend. <sup>2)</sup> R. S. MULLIKEN, J. Amer. chem. Soc. 44 (1922) 1033. Auf diese Arbeit wurden wir erst nach Beendigung unserer Versuche aufmerksam — unstreitig ein Vorteil, da wir so in der Verfolgung unseres Weges nicht gehindert wurden.

## D. Systematische Behandlung des Trennrohres.

### 1. Begriffsbestimmungen.

1. Der Ausfall des Neonversuches hatte die Anwendbarkeit der Methode auf Isotopengemische bewiesen und eröffnete damit neue Möglichkeiten für eine Betätigung auf diesem Forschungsgebiet. Bevor jedoch die Aufstellung einer Trennvorrichtung für Isotope in größerem Maßstabe erfolgreich angegriffen werden konnte, mußte die Wirkungsweise der Trennrohre einer systematischen Untersuchung unterzogen werden.

Von den Größen, die für die Isotopentrennung von Wichtigkeit sind, interessieren am meisten die erreichbare Konzentrationsverschiebung, die von der Trennschärfe abhängt, und die mengenmäßige Leistung. Es war wichtig, die Abhängigkeit dieser Größen von den frei wählbaren Versuchsbedingungen:

- |                    |                                |
|--------------------|--------------------------------|
| 1. dem Rohrradius, | 4. dem Mischungsverhältnis,    |
| 2. der Rohrlänge,  | 5. der Temperaturdifferenz und |
| 3. dem Gasdruck,   | 6. der Versuchsdauer           |

einer experimentellen und theoretischen Untersuchung zu unterziehen. Dabei haben wir uns mehr an eine phänomenologische Bearbeitung dieser Aufgabe gehalten, zumal sich Herr Dr. WALDMANN auf unsere Veranlassung mit der strömungstheoretischen Seite des Problems seit November 1938 eingehender beschäftigt hat<sup>1)</sup>.

2. Die wichtigsten Bezeichnungen, die weiterhin benutzt werden, sind folgende:

- $r$  allgemein für den inneren Rohrradius,
- $r_D$  Drahtradius zum Unterschied von  $r_R$  dem Rohrradius, wenn beide Größen nebeneinander vorkommen;
- $l$  die Rohrlänge;
- $l_w$  die wirksame Rohrlänge. Darunter ist die Rohrlänge zu verstehen, längs deren das die Thermodiffusion hervorrufende Temperaturgefälle herrscht;
- $p$  den Gasdruck in Millimeter Hg;
- $\gamma$  die Zusammensetzung des Gases, stets gemessen durch den Molenbruch an schwerer Komponente. ( $\gamma = 1$  entspricht 100% schwerer,  $\gamma = 0$  entspricht 100% leichter Komponente);

<sup>1)</sup> L. WALDMANN, Naturwiss. 27 (1939) 230. Z. Physik 114 (1939) 53. W. VAN DER GRINTEN, Naturwiss. 27 (1939) 317. W. H. FURRY, R. C. JONES und L. ONAGER, Physic. Rev. 55 (1939) 1083.

- $\gamma_a$  die Ausgangskonzentration;  
 $\gamma_e$  die Konzentration am Trennrohrende;  
 $T$  allgemein die absolute Temperatur;  
 $T_0$  die Zimmertemperatur;  
 $T_h$  die Temperatur der heißen Wand ( $T_D$  beim Draht);  
 $T_k$  die Temperatur der kalten Wand;  
 $T$  die mittlere Temperatur des Trennrohrinhaltes;  
 $f$  das Verhältnis  $T_0/\bar{T}$ ;  
 $\mu$  die Molekülmasse;  
 $m$  die in der Zeiteinheit umlaufende Gesamtgasmenge;  
 $t$  die Versuchszeit in Stunden;  
 $n$  der Transport bedeutet die in 1 Stunde an abzutrennender Komponente in das Trennrohr hineinbeförderte Menge in Kubikzentimeter unter Normalbedingungen.  
 $x$  bzw.  $y$  bedeuten die Entnahme. Darunter wird die in 1 Stunde am schweren bzw. leichten Trennrohrende entnommene Gasmenge der Zusammensetzung  $\gamma_s$  bzw.  $\gamma_l$  in Kubikzentimeter verstanden.

## 2. Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist auf Abb. 3 wiedergegeben und war sehr einfach. Die untersuchten Trennrohre waren von einem 1 m langen gläsernen Kühler  $K$  umschlossen und endeten oben in einer Kugel  $V$  solcher Größe, daß die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches durch die Entnahme der schweren Komponente nicht merklich geändert wurde. Für diesen Zweck war ein Volumen von etwa 2 l Inhalt mehr als ausreichend. Das untere Rohrende konnte über einen kapillaren Dreiweghahn mit der Hochvakuumleitung oder einem Manometer  $M$  und einer Entnahmepipette  $P$  verbunden werden, die durch einen Kapillarschliff  $S$  auswechselbar war. Es wurden bei allen Trennrohren derselbe  $Ni-Cr$ -Heizdraht  $H$  von 0,3 mm Stärke verwandt, der durch den metallenen Normalschliff  $N$  vakuumdicht eingeführt wurde. An seinem unteren Ende trug er einen Führungsstab  $St$  sowie ein stählernes Gewicht  $G$ , das dem jeweiligen Rohrdurchmesser angepaßt war. Der Stahlstift tauchte in Quecksilber, das die Stromzufuhr besorgte.

Im Hinblick auf den angestrebten Zweck wäre es richtig gewesen, zur Erprobung des Verfahrens als Versuchsgas ein Isotopengemisch zu benutzen. Wenn man aber die Schwierigkeiten der einwurfsfreien



Analyse solcher Gemische und die Notwendigkeit der Durchführung zahlreicher Analysen bedachte, schien ein Gemisch, das chemisch analysiert werden konnte, vorteilhafter zu sein. Wir wählten daher als Modellgas trockene, kohlensäurefreie Luft. Diese steht in beliebigen Mengen in konstanter Zusammensetzung zur Verfügung, während andererseits die physikalischen Eigenschaften von Sauerstoff und Stickstoff bis auf die Massendifferenz recht ähnlich sind, worauf es ja ankommt.

Zunächst wurde das Trennrohr gefüllt und die Wasserkühlung und der Heizstrom eingeschaltet, wobei der Druck am Manometer abgelesen werden konnte. Dann evakuierte man die Pipette und zog nach der gewünschten Zeit unter Kontrolle des Manometers die Gasprobe durch den Dreiweghahn langsam ab. Die Proben wurden auf ihren Sauerstoffgehalt in einer gasanalytischen Apparatur untersucht, in der sie nur mit Quecksilber und möglichst kleinen Mengen der Absorptionsflüssigkeit in Berührung kamen. Dabei wurde die Kalilauge mit der Pyrogallollösung erst innerhalb der Analysenordnung unter Luftabschluß vermisch.

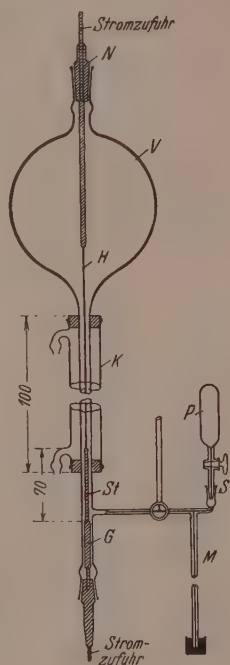


Abb. 3. Versuchsanordnung zur Auffindung der Gesetze des Trennrohres.

#### a) Bestimmung des Transportes.

Wurde die Pipette genügend groß gewählt, so konnte der gesamte im Trennrohr angereicherte Sauerstoff durch die aus der Pufferkugel nachströmende Luft in die Pipette gespült werden. Betrug ihr Volumen  $v$  cm<sup>3</sup>, der Druck nach der Abnahme  $p_x$  mm Hg und der Gehalt an Sauerstoff  $x$  %, so enthielt das Trennrohr

$$n' = \frac{v(x - 20.9) \cdot p_x}{100 \cdot 760} \text{ cm}^3 \quad (2)$$

Sauerstoff mehr, als wenn es mit normaler Luft gefüllt gewesen wäre. Wenn noch die Zeit vom Einschalten des Stromes bis zur Entnahme der Probe bekannt war, so konnte der Betrag des Transportes  $n$  an reiner schwerer Komponente pro Zeiteinheit angegeben

werden. Als letztere wählten wir zweckmäßig die Stunde. Bei der Durchführung dieser Bestimmungen mußte darauf geachtet werden, daß der stationäre Zustand im Trennrohr bei der Entnahme der Probe noch nicht erreicht war. Wir wählten daher meist so kurze Versuchszeiten, daß sich das Rohr etwa erst zur Hälfte eingestellt hatte. Dann konnte man sicher sein, daß der am oberen Rohrende pro Sekunde eingetretene Mehrbetrag an schwerer Komponente, d. h. der Transport, zeitunabhängig und konstant war.

### b) Bestimmung der Endkonzentration (Trennschärfe).

Zur Ermittlung der am unteren Rohrende eingestellten Konzentration mußten möglichst kleine Pipetten gewählt werden. Da auch zahlreiche Versuche bei Unterdruck durchgeführt werden sollten, war es untern, die Pipette kleiner als etwa  $10 \text{ cm}^3$  zu machen. Der bei der Analyse gefundene Sauerstoffgehalt gab nun nicht unmittelbar die gesuchte Konzentration am unteren Ende an, da noch eine gewisse Gasmenge aus dem unteren Teil des Trennrohres mit in die Entnahmeverrichtung übertrat und dieses Gas notwendigerweise eine etwas niedrigere Konzentration an schwerer Komponente aufweisen mußte.

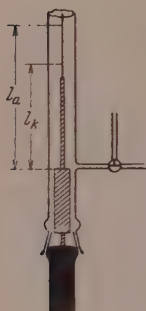


Abb. 4.

Zur Erörterung  
der Vorgänge am  
schweren Trenn-  
rohrrende.

Die fragliche Korrektur läßt sich durch folgende Überlegung an Hand von Abb. 4 feststellen:

1. Bei den Analysen wird ein Volumen  $v_a$  entnommen, das sich aus dem Volumen der Entnahmepipette und dem des schädlichen Raumes der Entnahmeverrichtung zusammensetzt. Das entnommene Gas kommt teils aus dem unteren kalten Volumen des Trennrohres, teils aus einem anschließenden Trennrohrstück in dem es auf höhere Temperatur erwärmt ist. Die Gesamtlänge der dem Trennrohr abgezapften Gassäule betrage bei Zimmertemperatur  $l_a$ .

2. In dem unteren Abschnitt, der den Zuführungsstab umgibt hat das Gas die wirklich erreichte Endkonzentration  $x_c$  angenommen. Die Länge dieses Teiles betrage  $l_k$  und wäre eigentlich der Stablänge zwischen Gewicht und Heizdraht gleichzusetzen; da jedoch der Heizdraht erst 1 cm oberhalb des Zuführungsstabes richtig zu glühen beginnt, ist der Wert für  $l_k$  entsprechend zu vergrößern.

3. In dem anschließenden Teil der Gassäule von der Länge  $l_a - l_k$  herrscht ein annähernd lineares Konzentrationsgefälle, dessen Gradient  $g$  bei eingeschalteter Heizung

$$\frac{d\gamma}{dl} = \frac{\gamma_e - 0.209}{l_w} \approx \frac{\gamma_g - 0.209}{l_w} \quad (3)$$

beträgt, wenn mit  $l_w$  die wirksame Länge des Trennrohres bezeichnet und der wahre Endwert  $\gamma_e$  für die Zwecke der Korrekturrechnung durch den analytisch ermittelten Wert  $\gamma_g$  ersetzt wird, was zulässig ist.

In dem Augenblick, in dem die Gasprobe abgezapft wird, tritt jedoch eine Abkühlung der in der Rohrlänge ( $l_a - l_k$ ) enthaltenen Gasprobe auf Zimmertemperatur ein, wodurch der Gradient in kaltem Zustand vergrößert wird. So lange das Gas noch den Heizdraht umspült, soll es im Mittel die Temperatur  $T$  gegen die Zimmertemperatur  $T_0$  aufweisen. Setzt man

$$f = T_0/T,$$

so erhält man für den Gradienten der Konzentration im kalten Zustand

$$\left(\frac{d\gamma}{dl}\right)_k \approx \frac{\gamma_g - 0.209}{l_w \cdot f}. \quad (4)$$

Die mittlere Konzentration  $\bar{\gamma}$  der schweren Komponente in dem Rohrstück ( $l_a - l_k$ ) beträgt dann:

$$\bar{\gamma} = \gamma_e - \frac{d\gamma/dl}{2f} (l_a - l_k). \quad (5)$$

4. Das entnommene Volumen  $v_a$  setzt sich demnach bei einem Rohr vom Radius  $r$  folgendermaßen zusammen:

$$v_a = l_k r^2 \pi + (l_a - l_k) r^2 \pi = l_a r^2 \pi. \quad (6)$$

Für den Zusammenhang von  $\gamma_e$  und  $\gamma_g$  folgt schließlich:

$$v_a \gamma_g = l_k r^2 \pi \gamma_e + (l_a - l_k) r^2 \pi \left( \gamma_e - \frac{d\gamma/dl}{2f} (l_a - l_k) \right), \quad (7)$$

oder mit (6)

$$\gamma_e = \gamma_g + \frac{(d\gamma/dl)(l_a - l_k)^2}{2f l_a}. \quad (8)$$

Unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen machte das Korrekturglied höchstens 5% des  $\gamma_g$ -Wertes aus.

### 3. Temperaturverteilung im Trennrohr.

1. Zur Ermittlung des in Gleichung (5) gebrauchten Faktors  $f$  ist die Kenntnis der Temperaturverteilung in dem Trennrohr notwendig. Beim Fehlen jeglicher Konvektion ist dieselbe durch ein einfaches Wärmeleitfähigkeitsproblem festgelegt. Offenbar können wir aber auch in erster Näherung denselben Ansatz für das Rohr mit Kon-

vektion verwenden, wenn diese genau laminar erfolgt, da dann beispielsweise einem herausgegriffenen Volumenelement unten durch die Strömung ebensoviel heißes Gas zugeführt wie oben entzogen wird. Die Berechtigung dieser Annahme ergibt sich aus unserer Beobachtung, daß die Drahttemperatur innerhalb weiter Grenzen vom Gasdruck also von der Konvektion, unabhängig war.

Der geometrische Inhalt  $dv$  einer Zylinderschale der Dicke  $dr$  von 1 cm Höhe beträgt

$$dv = 2\pi r dr. \quad (9)$$

In der Entfernung  $r$  herrsche ferner die Temperatur  $T_r$ . Dann beträgt das in  $dv$  eingeschlossene Gasvolumen bei der Zimmertemperatur  $T_0$  ( $290^\circ$  abs.):

$$dv_{T_0} = \frac{T_0 2\pi r dr}{T_r}. \quad (10)$$

Die Temperatur  $T_r$  ist ferner durch

$$T_r = c_1 \ln r + c_2 \quad (11)$$

festgelegt, wobei die Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  aus den Randbedingungen folgen, daß an der Oberfläche des Drahtes vom Radius  $r_D$  die Drahttemperatur  $T_D$  und an der Rohrwand in der Entfernung  $r_R$  die Temperatur  $T_R$  herrscht:

$$c_1 = \frac{T_D - T_R}{\ln r_D / r_R}, \quad c_2 = \frac{T_R \ln r_D - T_D \ln r_R}{\ln r_D / r_R}.$$

Eine Übersichtsrechnung zeigt, daß selbst bei Glasrohren die Temperatur der Rohrwand  $T_R$  gleich  $T_0$  zu setzen ist, da bis auf wenige Promille der gesamte Temperaturabfall im Gas erfolgt. Aus (10) und (11) folgt für das in dem geometrischen Volumen  $v = \pi r^2$  bei der mittleren Temperatur  $\bar{T}$  enthaltene Gasvolumen, sobald es auf die Zimmertemperatur  $T_0$  abgekühlt ist:

$$v_{T_0} = 2\pi T_0 \int_{r_D}^{r_R} \frac{r dr}{c_1 \ln r + c_2}. \quad (12)$$

Durch Einführung der Substitutionen

$$c_1 \ln w = c_2; \quad r w = u; \quad \ln u = z; \quad 2z = y$$

ergibt sich als Lösung von (12) der tabellierte Integrallogarithmus<sup>1)</sup>

$$v_{T_0} = \frac{2\pi T_0}{w^2 \cdot c_1} \int_{\frac{2 \ln w r_D}{y}}^{\frac{2 \ln w r_R}{y}} \frac{e^y}{y} dy. \quad (13a)$$

<sup>1)</sup> Siehe JAHNKE-EMDE, Funktionentafeln 1933. S. 78.

Definitionsgemäß ist nun

$$f = \frac{T_0}{T} = \frac{v_{T_0}}{v},$$

so daß

$$f = \frac{T_0}{r_R^2 \cdot w^2 \cdot c_1} \int_{2 \ln w r_D}^{2 \ln w r_R} \frac{e^y}{y} dy \quad (13)$$

folgt. Setzt man jetzt die Werte von  $c_1$ ,  $c_2$  und  $w$  ein und wählt man zweckmäßig den Rohrradius als Einheit, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die untere Grenze sehr klein wird,

$$f = \frac{b}{e^b} Ei(b) \quad \text{für} \quad b = \frac{2T_0}{T_D - T_0} \ln \frac{r_D}{r_R}.$$

2. Einige  $f$ -Werte wurden für das Temperaturpaar  $T_D = 920^\circ$  abs. und  $T_0 = 290^\circ$  abs. berechnet und sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.  $f$ -Werte für  $T_D = 920^\circ$  abs. und  $T_0 = 290^\circ$  abs. und verschiedenen Rohrradius.

$r$ in cm	0.34	0.42	0.58	0.84	3.00
$f = T_0/T$	0.78	0.79	0.80	0.80	0.80

Es ergibt sich, daß die mittlere Gastemperatur nur wenig mit dem Rohrradius veränderlich ist. Für die Korrekturrechnungen genügt es, durchweg  $f = 0.80$  zu setzen.

### E. Die Gesetze des Trennrohres.

#### Versuchsergebnisse und ihre Diskussion.

Die Darstellung der im Trennrohr herrschenden Verhältnisse läßt sich keineswegs leicht übersichtlich gestalten, da verschiedene Variable — Zusammensetzung und Druck des Gases, Rohrlänge, Rohrradius, Temperaturdifferenz und Versuchsdauer — zu berücksichtigen sind. Wir haben uns zweckmäßig darauf beschränkt, bei einer gegebenen Rohrlänge ein Ausgangsgemisch konstanter Zusammensetzung — eben Luft — zu untersuchen und den Einfluß des veränderlichen Gasdruckes, Rohrradius und in beschränkten Grenzen auch der Temperaturdifferenz zu studieren. Den Einfluß der Rohrlänge und der veränderlichen Zusammensetzung kann man gut im Anschluß an von CHAPMAN und ENSKOG gegebene Formeln für den sogenannten Trennfaktor rechnerisch behandeln. Diese Erweiterung der experimentellen Grundlagen ist übrigens wesentlich; will man doch gerade im Trennrohr eine Verschiebung des ursprünglichen Mischungsverhältnisses erreichen.



## 1. Einfluß von Gasdruck, Rohrradius und Temperaturdifferenz.

## a) Auf den Transport.

Die einfachsten Verhältnisse ergeben sich bei der Ermittlung des Transportes. Darunter verstehen wir, wie erwähnt, die Anzahl Kubikzentimeter  $n$  an anzureichernder, z. B. schwerer Komponente die stündlich aus dem Ausgangsgas durch die trennende Wirkung der Thermodiffusion zu der bereits im Trennrohr befindlichen Komponente hineingeschafft werden. Die Frage der Konzentrationsverteilung, die das Gas im Trennrohr erfährt, interessiert dabei nicht und bleibt zunächst offen. Selbstverständlich ist nur, daß das Gas im Trennrohr an herausgeschaffter, z. B. leichter Komponente, um ebensoviel verarmen muß, wie an schwerer zugeführt wird.

Tabelle 2. Ermittlung des Transportes.

Rohrradius $r_R$ in cm	Versuchszeit in Minuten	Druck $p$ mm Hg	Stromstärke in A	Analyse % O <sub>2</sub>	Transport $n$ in cm <sup>3</sup> /Std.
0·34	60	710	2·3	24·7	0·87
0·34	60	710	2·3	24·6	0·85
0·34	60	710	2·3	24·8	0·89
0·42	30	622	2·3	24·2	1·33
0·42	30	532	2·3	23·7	0·97
0·42	30	451	2·3	23·1	0·64
0·42	30	257	2·3	22·4	0·25
0·42	30	395	2·3	22·9 <sub>5</sub>	0·47
0·42	30	606	2·3	24·2	1·29
0·42	20	720	2·3	23·5	1·81
0·42	20	664	2·3	23·3	1·54
0·42	20	715	2·0	23·4	1·73
0·42	20	715	2·0	23·2	1·59
0·42	20	715	2·1	23·3	1·67
0·42	20	715	2·2	23·5	1·80
0·42	20	715	2·4	23·7	1·94
0·42	20	715	2·5	23·6	1·87
0·42	15	715	2·6	23·1	2·03
0·56	10	715	2·3	22·5	5·9
0·56	8	715	2·3	22·2	6·0
0·56	12	715	2·3	22·8 <sub>5</sub>	6·0
0·69	5	715	2·3	22·2 <sub>5</sub>	12·4
0·69	5	715	2·3	22·2 <sub>5</sub>	12·4
0·69	5	715	2·3	21·7	12·2
0·81	5	367	2·3	21·8	5·9
0·81	3	514	2·3	21·6 <sub>5</sub>	11·8
0·81	2·5	543	2·3	21·6 <sub>5</sub>	14·6
0·81	2·5	554	2·3	21·6 <sub>5</sub>	14·9
0·81	3	488	2·3	21·6 <sub>5</sub>	11·0

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Rohrradius $r_R$ in cm	Versuchszeit in Minuten	Druck $p$ mm Hg	Stromstärke in A	Analyse % $O_2$	Transport $n$ in $cm^3/Std.$
0·81	3	473	2·3	21·9 <sub>5</sub>	(13·4)
0·81	4	413	2·3	21·7 <sub>5</sub>	7·9
0·81	3·5	443	2·3	21·7	9·1
0·81	2·5	710	2·3	21·8 <sub>5</sub>	24·2
0·81	2·5	710	2·3	21·8	23·0
1·00	5	359	2·3	22·3 <sub>5</sub>	15
1·00	5	275	2·3	21·8 <sub>5</sub>	8
1·00	5	359	2·3	22·6 <sub>5</sub>	18
1·00	5	275	2·3	22·0 <sub>5</sub>	9
1·00	5	219	2·3	21·8	6
1·00	2·5	393	2·3	21·9 <sub>5</sub>	24
1·00	2·5	478	2·3	21·8	(25)
1·00	2·5	483	2·3	22·1	34
1·00	2·5	460	2·3	22·3	37
1·00	5	317	2·3	22·1	11

Die Transportmessungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Wir besprechen die Ergebnisse vorteilhaft unter drei verschiedenen Gesichtspunkten:

1. Fall. Rohrradius und Temperaturdifferenz bleiben konstant; der Gasdruck ist veränderlich.

Die Abhängigkeit des Transportes vom Druck wurde für die Rohre mit 0·42; 0·81 und 1·00 cm Radius bei einer Temperaturdifferenz von  $690 \pm 20^\circ C$  genauer verfolgt. Man erkennt an Hand der Meßpunkte in der Abb. 5, daß für das gleiche Rohr der Transport stärker als proportional mit dem Druck ansteigt. In guter Näherung kann die Abhängigkeit durch eine quadratische Parabel

$$n = ap^2 \quad (14)$$

wiedergegeben werden. Für die drei untersuchten Rohre sind die in Abb. 5 eingezeichneten Kurven

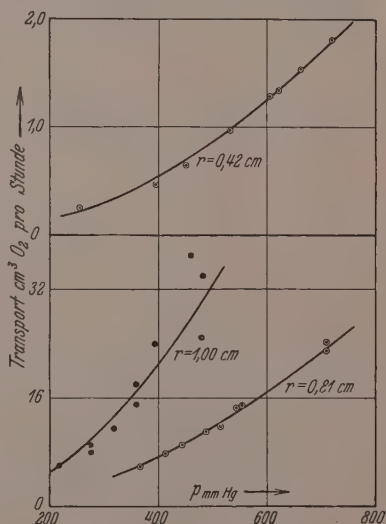


Abb. 5. Abhängigkeit des Transportes  $n$  vom Druck für verschieden weite Rohre. Die ausgezogenen Kurven entsprechen der Funktion  $n \sim p^2$ .

mit folgenden Werten für den Proportionalitätsfaktor  $a$  bestimmt worden:

Tabelle 3.

$r$ in cm	0.42	0.81	1.00
$a \cdot 10^6$	3.46	46.5	133

Die Übereinstimmung mit der quadratischen Funktion ist bei dem weitesten Rohr nicht ganz so gut wie bei den engeren. Dies hängt wenigstens teilweise mit den Schwierigkeiten der Messung zusammen, so darf wegen der raschen Einstellung im weiten Rohr nur mit kleineren Versuchszeiten gearbeitet werden; auch ist im weitesten Rohr die Konvektion am schnellsten und die Einhaltung laminarer Strömungsverhältnisse am schwierigsten zu erreichen.

2. Fall. Gasdruck und Temperaturdifferenz bleiben konstant; der Rohrradius ist veränderlich.

Wie schon ein Blick auf die eben besprochene Abb. 5 lehrt, nimmt der Transport an  $O_2$  mit steigendem Rohrradius kräftig zu. Er konnte sogar in dem weitesten Rohr mit unserer Versuchsanordnung bei Atmosphärendruck nicht mehr bestimmt werden; doch läßt sich diese Lücke durch Extrapolation des Transportes mittels der eben aufgestellten Beziehung (14) auf höhere Drucke schließen. Man erhält dann aus Tabelle 2 für 710 mm  $Hg$  folgende Werte für eine Drahttemperatur von  $690 \pm 20^\circ C$ :

Tabelle 4.

Rohrradius $r$ cm. . . . .	0.34	0.42	0.56
Transport $n$ cm <sup>3</sup> $O_2$ /Std. . .	0.87	1.74	5.97
Rohrradius $r$ cm. . . . .	0.69	0.81	1.00
Transport $n$ cm <sup>3</sup> $O_2$ /Std. . .	12.2	23.4	67

Aus diesen Werten ergibt sich, daß der Zusammenhang von Transport und Rohrradius vorzüglich durch die Funktion

$$n = br^4 \quad (15)$$

dargestellt werden kann. Am besten übersieht man die Tatsache an Hand der Abb. 6 auf der die Kreise den Meßpunkten und die

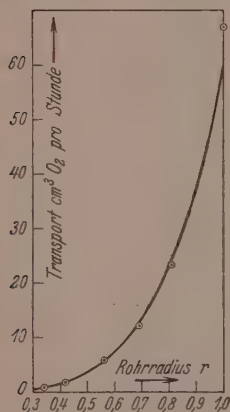


Abb. 6. Abhängigkeit des Transportes  $n$  vom Rohrradius bei  $p = 710$  mm  $Hg$  und einer Drahttemperatur von  $690^\circ C$ .  $n$  ist proportional  $r^4$ .

ausgezogene Kurve der Gleichung  $n = 58.5 r^4$  entsprechen. Übrigens kann man Gleichung (14) mit (15) vereinigen und erhält dann die empirische Beziehung:

$$n \sim r^4 p^2, \quad (16)$$

die sogleich eine einfache und anschauliche Deutung finden wird.

Bei der Ableitung dieser Beziehung sind die Meßwerte für eine Stromstärke von 2.3 A zugrunde gelegt worden. Dieses Vorgehen ist auch in erster Näherung statthaft, da die pyrometrisch gemessene Drahttemperatur bei konstanter Stromstärke mit der Rohrweite nur wenig variiert, wie folgende Versuche zeigen.

Tabelle 5. Drahttemperaturen in °C bei Rohrradius von cm:

Stromstärke A	0.34	0.42	0.57	0.69	0.81	1.00
2.3	~650°	~680°	700°	710°	685°	690°
2.6	710°	745°	765°	775°	760°	760°

Bei genauerem Zusehen findet man, daß die Drahttemperatur über ein Maximum läuft. Dies läßt sich einfach erklären. In den engen Röhren bleibt der Draht wegen der stärkeren Wärmeableitung durch die nähere Wand auf einer niedrigeren Temperatur als bei den mittleren Röhren. Mit steigendem Radius wird die durch Leitung abgeführte Wärmemenge wohl geringer; doch bewirkt der nunmehr stärkere Konvektionsstrom einen größeren Energieverlust, wodurch die Drahttemperatur wiederum sinkt.

3. Fall. Gasdruck und Rohrradius bleiben konstant; die Temperaturdifferenz ist veränderlich.

Der Einfluß der Temperaturdifferenz wurde nur in einem kleinen Temperaturbereich untersucht; er muß komplexer Art sein, da durch die geänderte Drahttemperatur außer der Konvektion und Diffusion noch der später ausführlicher zu besprechende Trennfaktor verändert wird. Für relativ geringe Temperaturänderungen sollten der Trennfaktor und die Konvektion der Änderung proportional sein, so daß

Tabelle 6. Transport im Trennrohr von 0.42 cm Radius:

Stromstärke in A . . .	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
Temperatur in °C . . .	~600	625	650	675	705	740
Transport $n \text{ cm}^3 \text{ O}_2/\text{Std.}$						
bei 715 mm Hg . .	1.67	1.80	1.81	1.94	1.87	2.03

in einem beschränkten Bereich auch der Transport linear mit der Temperatur variieren sollte. Dies ist, wie Tabelle 6 und Abb. 7 zeigt, in der Tat der Fall.

4. Die bei der Bestimmung des Transportes gefundenen Gesetzmäßigkeiten lassen sich folgendermaßen verstehen. Offenbar ist der Transport dem in der Zeiteinheit umlaufenden Gasvolumen proportional, wenn sich am Kopf der Trennvorrichtung die durch die Thermo-

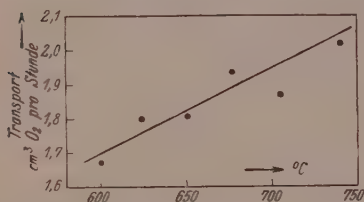


Abb. 7. In kleinen Bereichen ist der Transport proportional der absoluten Temperatur.

diffusion bedingte Konzentrationsdifferenz bis zum Gleichgewicht einstellen kann. Dies ist bei unserer Versuchsanordnung stets der Fall.

Für eine laminare Strömung ist das in der Zeiteinheit in das Trennrohr eintretende Gasvolumen  $\dot{V}$ :

$$\dot{V} \sim r^4 \cdot \mathfrak{R},$$

wobei  $\mathfrak{R}$  die Kraft bedeutet, die die Strömung hervorruft. Der Umstand, daß wir ein  $r^4$ -Gesetz tatsächlich gefunden haben, beweist

das wirkliche Vorliegen laminarer Strömungsverhältnisse in dem untersuchten Bereich. Die Kraft  $\mathfrak{R}$  ist ihrerseits der Dichtedifferenz von heißem und kaltem Gas proportional und ändert sich infolgedessen linear mit dem Druck. Das zirkulierende Volumen beträgt demnach

$$\dot{V} \sim r^4 p.$$

Da ferner die in der Volumeneinheit befindliche Teilchenzahl dem Druck proportional ist, ergibt sich für den Transport sofort

$$n \sim \dot{V} p \sim r^4 p^2$$

das von uns gefundene Verhalten als eine Folge des POISEUILLESchen Gesetzes.

Der Einfluß der Temperatur ist schwieriger zu übersehen. Bei einer Temperaturänderung der heißen Wand wird nicht nur die Konvektionsgeschwindigkeit, sondern auch die durch die Thermo-



für gegen  $T_k$  geringe Temperaturdifferenzen kann man den Logarithmus durch  $(T_h - T_k)/T_k = \Delta T/T_k$  ersetzen, so daß gilt:

$$\left. \begin{array}{l} \text{für kleine } \Delta T \\ \text{und } T_h \equiv T_k \end{array} \right\} n \sim \Delta T^2/T_k.$$

Diese Beziehung haben wir noch nicht geprüft, da wir stets nur mit großen Temperaturdifferenzen gearbeitet haben. Eine allgemeine Angabe für den Transport bei großen Temperaturdifferenzen läßt sich nicht ohne weiteres machen, da dann die Änderung der Zähigkeit des Gases im Temperaturgefälle u. dgl. berücksichtigt werden muß. Für ein großes Temperaturgefälle ist innerhalb eines beschränkten Intervalles der Transport annähernd unabhängig vom Trennfaktor, da sich dieser nur logarithmisch ändert, und wegen der Konvektion der Absoluttemperatur proportional. Dieses Verhalten wurde wirklich beobachtet (siehe Abb. 7).

5. Zusammenfassend können wir feststellen, daß der Transport an anzureichernder Komponente im Trennrohr

1. proportional dem Trennfaktor an der Eintrittsstelle des Frischgases und der Zeit,
2. proportional dem Quadrat des Druckes,
3. proportional der vierten Potenz des Rohrradius,
4. unabhängig von der Länge des Rohres und
5. bei kleinen Temperaturdifferenzen deren Quadrat proportional gefunden wird.

#### b) Auf die Endkonzentration (Trennschärfe).

Die am unteren Rohrende sich einstellende Endkonzentration ist ein Maßstab für die Trennschärfe. Sie wurde für verschiedene Rohrweiten als Funktion des Druckes und der Temperatur untersucht. Die Zusammenhänge erwiesen sich hier komplizierter als bei der Transportbestimmung; insbesondere ist der Temperatureinfluß aus den früher angegebenen Gründen sehr verwickelt.

Sämtliche Rohre hatten eine wirksame Länge von 93 cm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 bis 11 zusammengestellt. Wir besprechen sie wiederum unter drei Gesichtspunkten.

1. Druck und Temperaturdifferenz bleiben konstant; der Rohrradius ist veränderlich.

Für einen Druck von 710 mm *Hg* und die Drahttemperaturen von 660° C bzw. 770° C sind die Werte für die Endkonzentration in

Tabelle 7.

$O_2$ -Endkonzentration für ein Trennrohr von 93 cm Länge.  
Rohrradius 1.0 cm.

	Druck in mm Hg	Analyse $O_2$ in %		Druck in mm Hg	Analyse $O_2$ in %
1.7 A	710	22.1	2.0 A	710	22.35
	610	22.35		710	22.4
	606	22.15		560	23.35
	491	23.05		464	24.8
	409	24.0		374	26.5
	333	25.25		300	28.20
	261	26.45			
2.3 A	710	21.45	2.6 A	710	23.15
	710	21.45		710	22.95
	624	22.65		617	23.3
	552	23.9		591	23.35
	476	25.4		488	24.8
	404	26.75		390	26.55
	375	27.9		309	28.3
	314	29.2		233	30.05
	245	31.35			

Tabelle 8.

$O_2$ -Endkonzentration für ein Trennrohr von 93 cm Länge.  
Rohrradius 0.81 cm.

	Druck in mm Hg	Analyse $O_2$ in %		Druck in mm Hg	Analyse $O_2$ in %
2.0 A	710	24.5	2.3 A	710	25.3
	754	25.9		710	25.0
	418	29.2		662	25.75
	306	31.7		580	26.3
				558	26.75
2.6 A	710	26.0		469	29.1
	589	27.45		374	31.6
	514	29.4		320	32.7
	420	31.6			
	312	34.65			

Tabelle 9.

$O_2$ -Endkonzentration für ein Trennrohr von 93 cm Länge.  
Rohrradius 0.69 cm.

	Druck in mm Hg	Analyse $O_2$ in %	Korr. Analyse $O_2$ in %
2.0 A	710	26.5	26.7
	584	27.8	28.0 <sub>s</sub>
	490	29.8	30.1
	413	31.5	31.8 <sub>s</sub>

Tabelle 9 (Fortsetzung).

	Druck in mm Hg	Analyse O <sub>2</sub> in %	Korr. Analyse O <sub>2</sub> in %
2·3 A	710	28·5	28·8
	710	28·1 <sub>5</sub>	28·4
	593	30·5	30·8 <sub>5</sub>
	506	32·8	33·2
	440	33·8	34·2 <sub>5</sub>
	371	34·3	34·8
	272	32·8	33·2
2·6 A	710	28·2	28·4 <sub>5</sub>
	606	29·9	30·2
	539	31·1	31·4 <sub>5</sub>
	378	34·2	34·6 <sub>5</sub>

Tabelle 10.

O<sub>2</sub>-Endkonzentration für ein Trennrohr von 93 cm Länge.  
Rohrradius 0·57 cm.

	Druck in mm Hg	Analyse O <sub>2</sub> in %	Korr. Analyse O <sub>2</sub> in %
2·0 A	710	31·0 <sub>5</sub>	31·9
	600	33·0	34·0
	515	33·9 <sub>5</sub>	35·0
	468	34·8	35·9
	440	34·3 <sub>5</sub>	35·4
	411	34·0 <sub>5</sub>	35·1
	404	33·6	34·6
2·3 A	710	34·1	35·1 <sub>5</sub>
	710	34·3	35·3 <sub>5</sub>
	710	34·4	35·5
	634	36·3	37·5 <sub>5</sub>
	588	36·5	37·7 <sub>5</sub>
	575	37·0	38·3
	523	37·3	38·6
	523	37·9	39·2 <sub>5</sub>
	475	37·2	38·5
	442	36·0	37·2
	422	35·6 <sub>5</sub>	36·7 <sub>5</sub>
	388	35·4	36·5 <sub>5</sub>
	364	35·5 <sub>5</sub>	34·5 <sub>5</sub>
2·6 A	710	38·1	39·5
	689	39·7	41·2 <sub>5</sub>
	654	40·6	42·2
	587	41·4	43·0 <sub>5</sub>
	574	41·2	42·9
	533	40·0	41·5
	440	37·9	39·2 <sub>5</sub>
	360	35·7	36·9

Tabelle 11.  $O_2$ -Endkonzentration für ein Trennrohr von 93 cm Länge.  
Rohrradius 0.42 cm.

	Druck in mm Hg	Analyse $O_2$ in %	Korr. Analyse $O_2$ in %
2.0 A	710	36.2 <sub>5</sub>	39.8 <sub>5</sub>
	591	35.1	38.4
	562	34.6 <sub>5</sub>	37.8 <sub>5</sub>
	506	33.7	36.7
	444	31.8	34.3
	400	29.4	31.4
2.3 A	384	28.1	29.8
	710	37.4 <sub>5</sub>	41.3
	642	36.9	40.6
	591	36.4 <sub>5</sub>	40.0 <sub>6</sub>
	510	34.1 <sub>5</sub>	37.2
	429	31.5	34.0
2.6 A	710	39.7	44.1
	710	39.9	44.3 <sub>5</sub>
	631	38.4	42.5
	542	35.1	38.4
	462	30.8	33.1
	414	29.3	31.2 <sub>5</sub>

den Abb. 8 bzw. 9 eingetragen und durch eine ausgezogene Kurve verbunden. Man erkennt, daß die Endkonzentration um so größer ist, je kleiner der Rohrradius wird.

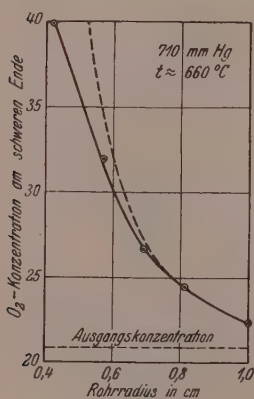


Abb. 8.

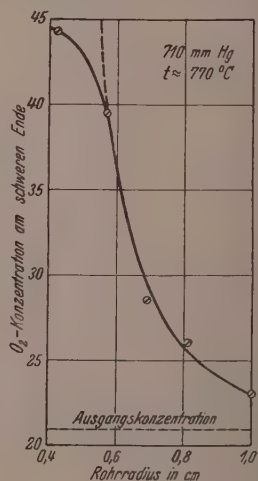


Abb. 9.

Die Endkonzentration nimmt in gewissen Bereichen mit abnehmenden Rohrradius zu. Die gestrichelten Kurven entsprechen der Funktion  $(\gamma_o - \gamma_a) \sim r^{-4}$ .

Zu einem Verständnis für diese Tatsache gelangt man durch folgende Überlegung. Die Zeit, die im Durchschnitt vergeht, damit ein Molekül vom heißen Draht zur kalten Wand gelangt, ergibt sich nach der Diffusionsgleichung zu

$$\Delta t = \frac{r^2}{2D}. \quad (1)$$

Ferner ist das Volumen des aufsteigenden Gasstromes proportional der vierten und seine Geschwindigkeit  $c$  proportional der zweiten Potenz des Rohrradius

$$c = \frac{\Delta l}{\Delta t} = \alpha r^2. \quad (17)$$

Durch Einsetzen von (1) in (17) erhält man die Länge des Trennrohrstückes, die erforderlich ist, damit ein Molekül vom heißen Draht zur kalten Wand gelangen kann; also

$$\Delta l = \frac{\alpha}{2D} r^4.$$

Der reziproke Wert dieser Länge ist dem Gradienten des Konzentrationsgefälles proportional, so daß sich ergibt:

$$\frac{\gamma_e - \gamma_a}{l_{10}} \approx \frac{d\gamma}{dl} \sim \frac{1}{\Delta l} = \frac{2D}{\alpha r^4} \sim r^{-4}. \quad (18)$$

wobei  $\gamma_a$  die Ausgangs- und  $\gamma_e$  die Endkonzentration bedeuten.

In Abb. 8 und 9 sind gestrichelte Kurven eingetragen, die zur Prüfung der eben abgeleiteten Beziehung dienen sollen, dabei gilt

$$\text{für } 660^\circ \text{ C: } \gamma_e - \gamma_a = 1.46 \cdot 10^{-2} r^{-4},$$

$$\text{für } 770^\circ \text{ C: } \gamma_e - \gamma_a = 1.96 \cdot 10^{-2} r^{-4}$$

Bei großen Rohrdurchmessern fügt sich in der Tat der experimentelle Verlauf dem erwarteten gut an; dagegen wird mit abnehmendem Rohrdurchmesser die beobachtete Endkonzentration gegenüber der berechneten zu klein. Die Ursache für diese Abweichung ist folgende. Bei abnehmendem Rohrradius wird der Konvektionsstrom immer langsamer, während die in der obigen Überlegung vollständig vernachlässigte Diffusion in der Längsrichtung des Rohres wegen des größeren Konzentrationsgradienten mehr und mehr hervortreten muß. Dieser Diffusionsstrom arbeitet der erstrebten Anreicherung entgegen, und man sieht ohne Rechnung, daß mit enger werdenden Rohren die Endkonzentration ein Maximum durchläuft und schließlich bei verschwindendem Rohrradius auf den Wert der Ausgangskonzentration abnehmen muß. Diese Verhältnisse sind in der Arbeit von Herrn Dr. WALDMANN ausführlich



behandelt. Es ist bemerkenswert, daß bei der Versuchsreihe mit größerer Temperaturdifferenz infolge der größeren Konvektionsgeschwindigkeit das  $r^{-4}$ -Gesetz bis zu kleineren Rohrweiten als in der Versuchsreihe mit der kleineren Temperaturdifferenz gilt.

2. Rohrradius und Temperaturdifferenz bleiben konstant; der Druck ist veränderlich.

Im Anschluß an die eben angestellte Überlegung kann der Druckeinfluß gut übersehen werden, wenn man sich zunächst wieder auf so große Konvektionsgeschwindigkeiten beschränkt, daß die Längsdiffusion vernachlässigt werden kann. Die Konvektionsgeschwindigkeit ist dem Druck proportional, so daß

$$\frac{\Delta l}{\Delta t} \sim p \quad (19)$$

gilt. Da ferner der Diffusionskoeffizient  $D$  dem Druck umgekehrt proportional ist, gilt

$$\Delta t = \frac{\bar{r}^2}{2D} \sim \frac{\bar{r}^2}{2} \cdot p. \quad (20)$$

Durch Vereinigung der Beziehung (19) und (20) ergibt sich

$$\Delta l \sim \frac{\bar{r}^2}{2} \cdot p^2,$$

oder, indem wir entsprechend wie zuvor das Konzentrationsgefälle einführen:

$$\gamma_e - \gamma_a \approx \frac{d\gamma}{dl} \sim \frac{1}{\Delta l} \sim p^{-2}. \quad (21)$$

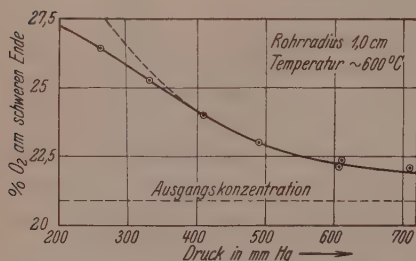


Abb. 10. Bei hohen Drucken ist die Endkonzentration durch die Funktion  $(\gamma_e - \gamma_a) \sim p^{-2}$  (gestrichelte Kurve) festgelegt.

Demnach sollte in dem Bereich großer Konvektionsgeschwindigkeit die für ein gleich langes Trennrohrstück sich einstellende Konzentrationsdifferenz umgekehrt proportional dem Quadrat des Druckes sein. Auf Abb. 10 ist diese Beziehung für das Rohr von 1,0 cm Radius, das sicher eine gute Konvektion besitzt, und für eine Drahttemperatur von 600° C geprüft worden. Man sieht die gute Anpassung der Meßpunkte besonders bei hohen Drucken an die gestrichelte Kurve, die der Bedingung

$$\gamma_e - \gamma_a = 5.09 \cdot 10^3 \cdot p^{-2}$$

genügt. Die Abweichung bei niedrigen Drucken ist durch die sich dann immer stärker bemerkbar machende Längsdiffusion bedingt, die ein Absinken der Endkonzentration bewirken muß.

Noch besser kommen diese Verhältnisse auf der Abb. 11 zum Vorschein, auf der die Kurvenschar für die Endkonzentration bei konstanter Drahttemperatur von  $690^{\circ}\text{C}$  für verschiedene Rohrradien wiedergegeben ist. Bei den weiten Rohren und hohen Drucken, d. h. bei guter Konvektion, macht sich die Längsdiffusion wenig bemerk-

bar, so daß mit abnehmendem Druck die Endkonzentration noch zunimmt. Mit stärker werdender Längsdiffusion, die sich bei großem Konzentrationsgefälle und langsamer Konvektion, also bei engen Rohren, am besten ausbildet, wird die Endkonzentration nach dem Durchlaufen eines Maximums wieder kleiner. Es ist auch ohne weiteres klar, daß sich dieses Maximum mit zunehmendem Rohrradius nach fallenden Drucken hin verschiebt. Diese Tatsache ist insofern von gewisser Bedeutung, als danach für jedes Gas und Trennrohr bei einer vorgegebenen Temperaturdifferenz ein bestimmter Druck existiert, bei dem die Trennschärfe ein Maximum ist.

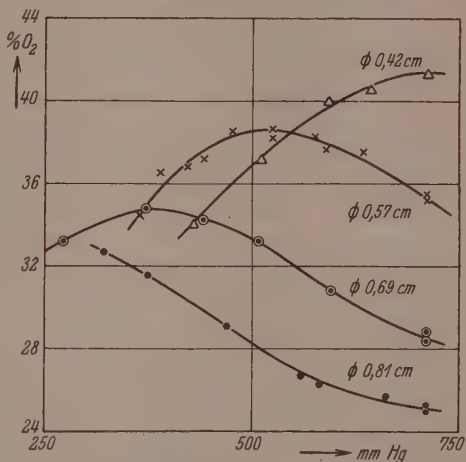


Abb. 11. Einstellung der Endkonzentration bei einer Drahttemperatur von  $690^{\circ}\text{C}$  als Funktion des Druckes für verschiedene Rohrradien.

3. Der Rohrradius und Druck sind konstant, die Drahttemperatur ist veränderlich.

Die Behandlung dieses Falles ist ähnlich wie beim Transport komplizierter als die der beiden vorangehenden. Ändern sich doch mit der Drahttemperatur wieder die Zähigkeit, die mittlere Dichte, die Diffusionsgeschwindigkeit und schließlich der Trennfaktor des Gases. Daß die Verhältnisse hier ziemlich verwickelt liegen, zeigt Abb. 12, auf der die Endkonzentration für verschiedene Drucke und für die Drahttemperaturen von  $745^{\circ}\text{C}$ ,  $680^{\circ}\text{C}$  und  $620^{\circ}\text{C}$  ein-

getragen sind. Die Isothermen liegen bei Atmosphärendruck in der Reihenfolge, die man erwarten würde, wenn man bedenkt, daß der Trennfaktor mit steigender Temperaturdifferenz größer wird. Man erkennt aber, daß in der Gegend von 500 mm Hg eine Überschneidung stattfindet, so daß sich bei tiefen Drucken die Reihenfolge der Isothermen umkehrt. Wenn man dieses Verhalten auch qualitativ deuten

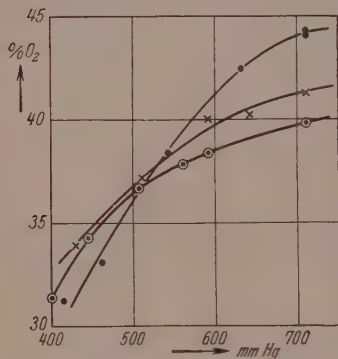


Abb. 12. Isothermen (Punkte 745° C, Kreuze 620° C, Kreispunkte 680° C) der Endkonzentration für ein Rohr von 0.42 cm Radius.

kann, so wollen wir doch auf die nähere Erörterung dieser Experimente, da sie besser durch die ausführliche Theorie erfolgt, hier nicht eingehen.

4. Zusammenfassend können wir feststellen, daß im Bereiche guter Konvektion, bei der die Längsdiffusion zu vernachlässigen ist, die Endkonzentration und damit die Trennschärfe

1. umgekehrt proportional der vierten Potenz des Rohrradius,
2. umgekehrt proportional dem Quadrat des Druckes,
3. direkt proportional dem Trennfaktor ist.

Der Einfluß der Längsdiffusion vermindert in jedem Falle die Trennschärfe, so daß die Kurven für die Endkonzentration mit zunehmender Längsdiffusion schließlich ein Maximum durchlaufen und weiterhin wieder kleineren Werten zustreben müssen.

## 2. Einfluß der Rohrlänge auf die Zusammensetzung des Gases.

### a) Die Konzentrationsverteilung längs des Trennrohres.

1. Im voranstehenden haben wir den Einfluß des Gasdruckes, des Rohrradius und der Temperaturdifferenz auf den Transport und die Trennschärfe untersucht und in großen Zügen klargestellt. Es bleibt jetzt noch der Zusammenhang zwischen der Rohrlänge und der Gaszusammensetzung zu erörtern. Gerade diese Betrachtung ist von weitgehendem Interesse, da ja für praktische Zwecke die Kenntnis der Konzentrationsverschiebung, die das Ausgangsgas längs des Trennrohres erfährt, notwendig ist. Während wir aber in den voranstehenden Abschnitten unsere Aufgabe von der experimentellen

Seite her angefaßt haben, war ein solches Vorgehen für das eben skizzierte Problem wenig zweckmäßig. Wie nämlich aus dem folgenden Abschnitt, der die zeitlichen Vorgänge im Trennrohr behandelt, hervorgeht, ist die Zeitdauer für die Einstellung des stationären Zustandes einer großen Trennrohranlage recht erheblich; sie liegt in der Größenordnung von Wochen und Monaten. Daher war es besser, den umgekehrten Weg einzuschlagen und die richtige Dimensionierung der Anlage durch Rechnung zunächst zu finden und nachträglich an Hand eines praktischen Beispiels ihre Brauchbarkeit darzutun.

Im folgenden sind diese Überlegungen für das Trennrohr bei konstantem Gasdruck, Rohrradius und konstanter Temperaturdifferenz für den Einfluß der Rohrlänge auf die Zusammensetzung des Gases durchgeführt. Auf Grund dieser Betrachtungen wurde dann in einem groß angelegten Versuch die Trennung der Chlorisotopen erreicht. Da aber die Beschreibung dieser Sonderaufgabe aus dem Rahmen der vorliegenden Arbeit herausfällt, ist sie abgetrennt und in der folgenden Veröffentlichung wiedergegeben worden. Es sei jedoch gleich jetzt betont, daß die dort angeführten Analysen vorwiegend zum Zweck der Prüfung unserer jetzt folgenden Überlegungen angestellt worden sind.

2. Die Schwierigkeit, welche sich bei der Behandlung der stationären Konzentrationseinstellung längs des Trennrohres ergibt, rührt wesentlich von dem Umstand, daß der Trennfaktor  $k_T$  selbst noch eine Funktion der Gaszusammensetzung ist. Nach CHAPMAN soll für kleine Massenunterschiede in einem binären Gemisch zweier Gase, zwischen deren Molekeln gleiche Kräfte herrschen, wie es bei Isotopen der Fall ist, der Trennfaktor durch

$$k_T = \frac{17}{3} \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \cdot \frac{\gamma(1-\gamma)}{8.25(1.11 - \gamma(1-\gamma))} \ln \frac{T_h}{T_k} \quad (22)$$

dargestellt werden. Dabei bedeuten  $\mu_1$  und  $\mu_2$  die Massen der beiden Molekülsorten,  $T_h$  und  $T_k$  die Temperaturen der heißen und kalten Wand und  $\gamma$  den Molenbruch an schwerer Komponente. ENSKOG erhält einen etwas anderen Ausdruck, der aber von dem CHAPMANschen nur wenig verschieden ist:

$$k_T = \frac{105}{118} \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \gamma(1-\gamma) \ln \frac{T_h}{T_k} \quad (23)$$

Der Trennfaktor gibt unmittelbar die Konzentrationsdifferenz zwischen heißer und kalter Wand in Molenbrüchen an. Der relative Verlauf der Funktionen (22) und (23) weicht nur wenig voneinander

ab und ist in Abb. 13 angegeben. Dabei ist die relative Massendifferenz in beiden Gleichungen

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} = 0.01$$

und  $\ln T_h / T_k = 1$  gesetzt. Zur Veranschaulichung sei bemerkt, daß im Bromwasserstoff, der aus gleichen Teilen  $H^{79}Br$  und  $H^{81}Br$  besteht, die relative Massendifferenz 0.012 beträgt, während das angegebene Temperaturverhältnis einer Temperatur der heißen Wand von  $520^\circ C$  entspricht, wenn die kalte Wand Zimmertemperatur hat. Unter diesen Bedingungen würde sich also nach ENSKOG eine Konzentrationendifferenz von  $0.89 \cdot 0.012$

$\cdot 0.50^2 \cdot 100 = 0.27\%$  bei einer der  $HBr$ -Komponenten durch Thermodiffusion einstellen. Dieser so berechnete Wert ist indessen zu hoch.

Die Ausdrücke (22) und (23) sind nämlich unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Moleküle sich wie idealstarre Kugeln verhalten; der Abstoßungsexponent in dem während des Stoßes gültigen Kraftgesetz würde dann unendlich sein. In Wahrheit zeigen

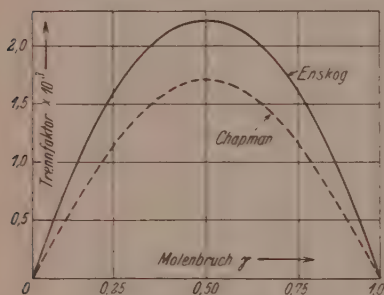


Abb. 13. Konzentrationsabhängigkeit des Trennfaktors nach ENSKOG und CHAPMAN.

die Moleküle eine gewisse Weichheit und der experimentell beobachtete Abstoßungsexponent liegt zwischen 7 bis 11. Dieser Umstand bewirkt, daß die Trennung durch Thermodiffusion geringer ist, als es die Beziehungen (22) und (23) erwarten lassen. Als brauchbare Faustregel kann man sich merken, daß der beobachtete  $k_T$ -Wert für die CHAPMAN-Funktion etwa 50%, für die ENSKOG-Funktion etwa 40% des berechneten Betrages ausmacht.

Übrigens kommt es im Augenblick weniger darauf an, ob die Absolutwerte für die Trennfaktoren richtig sind: wichtig ist dagegen daß der Habitus für die Konzentrationsabhängigkeit, also die Relativwerte der Trennfaktoren zutreffend wiedergegeben werden. Es sei schon hier erwähnt, daß unsere Ergebnisse für die Isotopentrennung des  $HCl$  besser — wenn auch nicht vollkommen — mit der ENSKOG als mit der CHAPMAN-Funktion übereinstimmen, so daß wir im folgenden meistens die erstere als Grundlage unserer Rechnung wählen.



3. Wir betrachten nun ein Trennrohrstück der Länge  $\Delta l$ , längs dessen im stationären Zustand die Konzentrationsdifferenz  $\Delta\gamma$  im kalten Gas vorliegen soll (Abb. 14). An der Rohrstelle  $A$  herrsche ferner die durch den Trennfaktor bestimmte Konzentrationsdifferenz zwischen kaltem und heißem Gas  $\gamma_k - \gamma_h$ . Wir wählen nun  $\Delta l$  so lang, daß der längs  $\Delta l$  im kalten Gas vorgefundene Konzentrationsabfall  $\Delta\gamma$  gerade gleich  $\gamma_k - \gamma_h$  wird und nennen das so definierte Rohrstück eine ideale Trennstufe. Die Konzentrationsdifferenz an den Enden eines Trennrohres kommt nach dieser Auffassung dann dadurch zustande, daß eine Reihe idealer Trennstufen hintereinander geschaltet sind und ihre Wirkung addieren. Man sieht sofort, daß für ein bestimmtes Gas die ideale Trennstufe eine von der Zusammensetzung unabhängige Länge hat, vorausgesetzt, daß dieselben Apparatedimensionen und Temperaturverhältnisse an allen Stellen des Trennrohres eingehalten werden.

Der Begriff der idealen Trennstufe beim Trennrohr entspricht genau dem Begriff des idealen Bodens bei der Rektifikationssäule.

Die physikalische Bedeutung der idealen Trennstufe sei an folgendem Beispiel noch näher erläutert. In dem auf S. 403 beschriebenen Vorversuch zur Trennung der Luft wird bei einer Drahttemperatur von  $650^\circ\text{C}$  eine Anreicherung des Sauerstoffs von  $\gamma_a = 0.209$  auf  $\gamma_e = 0.395$  erzielt. Die Konzentrationsdifferenz an den Trennrohrenden beträgt also

$$\gamma_e - \gamma_a = 0.395 - 0.209 = 0.186,$$

und die Mittelkonzentration im Rohr

$$\bar{\gamma} = \gamma_a + \frac{\Delta\gamma}{2} = 0.209 + 0.093 = 0.302.$$

Nach der CHAPMANSchen Formel (22), die wir für Sauerstoff und Stickstoff wegen der physikalischen Ähnlichkeit der beiden Gase anwenden können, sollte der Trennfaktor für die mittlere Konzentration  $\bar{\gamma}$

$$k_T = \frac{17}{3} \cdot \frac{32 - 28}{32 + 28} \cdot \frac{0.302(1 - 0.302)}{8.25(1.11 - 0.302(1 - 0.302))} \cdot 2.30 \log \frac{650 + 290}{290} = 0.0126$$

betragen. Da sich nun — wie oben erwähnt — herausgestellt hat, daß die CHAPMANSche Funktion den Trennfaktor etwa doppelt so

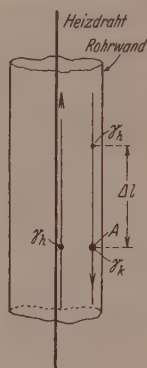


Abb. 14. Zur Erläuterung der „idealen Trennstufe“.

groß liefert, als er experimentell gefunden wird, wollen wir in Analogie zu den sonstigen Ergebnissen den eben berechneten  $k_T$ -Wert etwa halb so groß annehmen und  $k_T = 0.006$  setzen; d. h. die Sauerstoffkonzentration ist für  $\gamma = 0.30$  an der heißen Wand um  $\Delta\gamma = 0.006$  kleiner als an der kalten. Dieselbe Konzentrationsdifferenz herrscht auch im Mittel längs einer idealen Trennstufe. Da insgesamt die Konzentrationsverschiebung  $\Delta\gamma = 0.186$  beobachtet wurde, entspricht das 93 cm lange Trennrohr der Wirkung von  $0.186/0.006 = 31$  idealen Trennstufen. Demnach wird die Wirkung einer Trennstufe auf einer Länge von  $93/31 = 3$  cm erreicht, was bei einem Rohrdurchmesser von 1.0 cm einem Volumenbedarf von nur 2.5 cm<sup>3</sup> entspricht. Aus diesem Beispiel erhellt die außerordentliche Wirkung des Trennrohres bei geringem Platzbedarf.

4. Nach dem Gesagten ist das längs eines Trennrohrelementes sich einstellende Konzentrationsgefälle  $\Delta\gamma/\Delta l$  direkt dem Trennfaktor und umgekehrt der idealen Trennstufe  $l_i$  proportional.

$$\Delta\gamma = \frac{\Delta l}{l_i} \cdot k_T. \quad (24)$$

Zieht man alle Konstanten zusammen, ersetzt den Differenzen- durch den Differentialquotienten und  $k_T$  durch die Funktion (23), so wird

$$d\gamma = \frac{K}{l_i} \cdot \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \ln \frac{T_h}{T_k} \cdot \gamma(1 - \gamma) dl. \quad (25)$$

Durch Integration ergibt sich die Länge des Trennrohres  $l$ , an dessen Enden die Konzentrationsdifferenz  $\gamma_e - \gamma_a$  herrscht, zu

$$l = \frac{l_i}{K} \cdot \frac{\mu_1 + \mu_2}{\mu_1 - \mu_2} \ln \frac{T_k}{T_h} \cdot \ln \frac{\gamma_a(1 - \gamma_e)}{\gamma_e(1 - \gamma_a)}. \quad (26)$$

Mit Hilfe dieser für den praktischen Gebrauch wichtigen Beziehung gelingt es ohne weiteres, die für eine gewünschte Konzentrationsverschiebung notwendige Rohrlänge anzugeben, wenn die ideale Trennstufe und der Trennfaktor numerisch bekannt sind. Für die meisten Fälle wird es ausreichend sein, für eine bekannte Ausgangskonzentration die Wirksamkeit der Trennung empirisch an einem Trennrohrstück von etwa 1 bis 3 m Länge zu ermitteln und dann danach die notwendige Länge für die anderen Konzentrationen zu berechnen.

Das Verfahren wird dadurch sehr vereinfacht, daß man die Beziehung (26) in willkürlichen Einheiten für die Trennrohrlänge als Funktion der Zusammensetzung  $\gamma$  aufträgt. Dies ist in Tabelle 12 und Abb. 15 geschehen. Man erkennt den symmetrischen Verlauf der

Tabelle 12. Änderung der Zusammensetzung eines binären Gasgemisches mit der Rohrlänge  $l$ . ( $\gamma$  bedeutet den Gehalt an schwerer Komponente; die Rohrlänge in willkürlichen Einheiten.)

$\gamma$ Mol-%	CHAPMAN $l$	ENSKOG $l$	$\gamma$ Mol-%	CHAPMAN $l$	ENSKOG $l$
99.5	0	0	40	5.72	5.76
99	0.78	0.70	30	6.11	6.22
98	1.54	1.42	20	6.63	6.76
95	2.56	2.38	15	6.44	7.13
90	3.34	3.15	10	7.40	7.59
85	3.80	3.60	5	8.18	8.35
80	4.11	3.97	2.0	9.20	9.32
70	4.63	4.52	1.0	9.96	10.03
60	5.02	4.97	0.5	10.74	10.74
50	5.37	5.37	0	$\infty$	$\infty$

Konzentrationsverteilung. Bei kleinen bzw. großen  $\gamma$ -Werten muß die Rohrlänge immer mehr und schließlich exponentiell zunehmen, um reine leichte oder schwere Komponente abzutrennen. Dagegen ändert sich für einen mittleren Konzentrationsbereich von  $\gamma=0.25$  bis  $\gamma=0.75$  die Zusammensetzung des Gases annähernd linear mit der Rohrlänge. Zur Erläuterung dieses Sachverhaltes sei auf die auf S. 403 behandelten Vorversuche zurückgegriffen, bei denen für ein Trennrohr von 93 cm Länge ein  $\gamma_e - \gamma_a = 0.418 - 0.209 = 0.209$  gefunden wurde. Für das 2.60 m lange Trennrohr ergab sich ein wegen der damals vorhandenen Störungen zu kleiner Effekt von  $\gamma_e = 0.74$ , also  $\gamma_e - \gamma_a = 0.53$ , während man einen Wert von  $\gamma_e - \gamma_a = 2.60 \cdot 0.209 / 0.93 = 0.58$  erwarten mußte. Eine genauere Diskussion der Beziehung findet sich in der folgenden Arbeit S. 470ff.

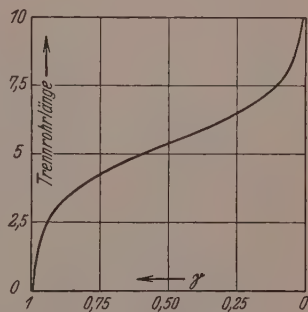


Abb. 15. Theoretische Konzentrationsverteilung längs eines Trennrohres unter Benutzung der ENSKOG-Funktion für den Trennfaktor.

## b) Quantitative Erfassung des kontinuierlich geführten Zerlegungsvorganges.

1. Das Trennrohrverfahren läßt sich ebenso kontinuierlich wie eine Rektifikation durchführen. Die dabei auftretenden Vorgänge werden

quantitativ erfaßt, wenn man eine bilanzmäßige Behandlung des Trennverlaufes im stationären Zustand vornimmt. Unter dieser Voraussetzung kann man an Hand der schematischen Abb. 16 folgende Überlegung anstellen.

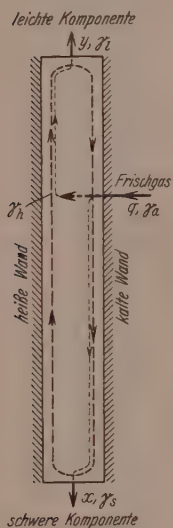


Abb. 16. Quantitative Vorgänge bei der kontinuierlichen Gaszerlegung.

In dem Trennröhr laufe in der Zeiteinheit unter dem Einfluß der Temperaturdifferenz zwischen heißer und kalter Wand die Gasmenge  $m$  um. Durch das Trennröhrprinzip stellt sich am leichten Ende die Konzentration  $\gamma_l$ , am schweren die Konzentration  $\gamma_s$  ein. Die zu zerlegende Frischgasmenge  $q$  habe die Zusammensetzung  $\gamma_a$  und werde an der Stelle in das Trennröhr eingeführt, an der das kreisende Gas auf der kalten Seite dieselbe Zusammensetzung wie das Frischgas hat, so daß  $\gamma_a = \gamma_k$  wird. Am Kopfe der Trennvorrichtung werden  $y$  Teile leichte Fraktion der Zusammensetzung  $\gamma_l$ , am Fuße  $x$  Teile schwere Fraktion der Zusammensetzung  $\gamma_s$  fortlaufend entzogen. Damit das Gleichgewicht und die Druckverhältnisse ungestört bleiben, muß zunächst gelten

$$q = x + y. \quad (27)$$

2. In dem unterhalb der Einführungsstelle des Frischgases gelegenen Trennröhrabschnitt finden folgende Vorgänge statt:

Es strömen ein  $x + m$  Teile Gas vom Gehalt  $\gamma_a$ ,

„ „ aus  $x$  „ „ | „ „  $\gamma_s$ ,

„ „ „  $m$  „ „ / „ „  $\gamma_h$ .

Dabei bezeichnet  $\gamma_h$  die Zusammensetzung des Trennröhrinhaltes an der Stelle der heißen Wand, die mit dem eintretenden kalten Gas der Zusammensetzung  $\gamma_a$  im Gleichgewicht ist. Demnach gilt

$$(x + m)\gamma_a = x\gamma_s + m\gamma_h$$

oder

$$x = \frac{m(\gamma_a - \gamma_h)}{\gamma_s - \gamma_a}. \quad (28)$$

3. Die Vorgänge oberhalb der Zuführungsstelle des Frischgases sind folgende:

Es strömen ein  $m$  Teile Gas vom Gehalt  $\gamma_h$ ,

„ „ „ „ „ „ „ „ „ „  $\gamma_a$

„ „ „ aus  $y$  „ „ „ „ „ „  $\gamma_l$

„ „ „ „  $m$  „ „ „ „ „ „  $\gamma_a$

Daraus ergibt sich

$$m\gamma_h + y\gamma_a = y\gamma_l + m\gamma_a$$

oder

$$y = \frac{m(\gamma_a - \gamma_h)}{\gamma_a - \gamma_l} \quad (29)$$

Dieses Ergebnis ist von großem Interesse. Erinnern wir uns nämlich, daß wir in Abschnitt D 2a unter dem Transport diejenige Menge an reiner Komponente verstanden haben, die stündlich zu der bereits im Trennrohr vorhandenen Komponente hinzutransportiert wird, so erkennt man, daß das Produkt  $m(\gamma_a - \gamma_h)$  mit dem Transport identisch ist:

$$n = m(\gamma_a - \gamma_h) \quad (30)$$

4. Unser Ergebnis (28), bzw. (29), besagt also, daß die stündlich vom Trennrohr entnommene Gasmenge, die wir „Entnahme“ nennen wollen, gleich dem Transport dividiert durch die im Trennrohr erreichte Konzentrationsdifferenz zwischen ein- und austretendem Gas ist. Die Entnahme ist also stets größer als der Transport; nur für eine verschwindende Ausgangskonzentration einer Komponente wird die Entnahme gleich dem Transport, falls die Komponente rein abgezapft wird.

Diese Beziehung bleibt auch erhalten, wenn nur eine Komponente gewonnen werden soll; man hat dann den oberen (oder unteren) Abschnitt des Trennrohres durch eine möglichst große Menge des Ausgangsgases zu ersetzen, damit an der Eintrittsstelle des Frischgases zeitlich keine Änderung seiner Zusammensetzung erfolgt.

Beispiel: In ein Trennrohr werden stündlich aus Luft, die 20·9%  $O_2$  enthält, 5 cm<sup>3</sup>  $O_2$  transportiert; also  $n = m(\gamma_a - \gamma_h) = 5$ . Dann können am schweren Ende stündlich  $5/\gamma_s - \gamma_a = 5/(1 - 0\cdot209) = 6\cdot32$  cm<sup>3</sup> reiner Sauerstoff, oder z. B.

$$5/(0\cdot40 - 0\cdot209) = 26\cdot2 \text{ cm}^3 \text{ Gas}$$

mit 40%  $O_2$  usw., entnommen werden.

5. Für das Verhältnis der Entnahme von schwerem und leichtem Gas ergibt sich aus (28) und (29)

$$\frac{x}{y} = \frac{\gamma_a - \gamma_l}{\gamma_s - \gamma_a} \quad (31)$$

Falls beide Gase in reinem Zustand gewonnen werden, wird  $\gamma_l = 0$  und  $\gamma_s = 1$ ; so daß

$$\frac{x}{y} = \frac{\gamma_a}{1 - \gamma_a} \quad (31a)$$



Da aber  $\gamma_a$  den Molenbruch der schweren,  $1 - \gamma_a$  den der leichten Komponente des Ausgangsgemisches bedeutet, zeigt die Beziehung, daß bei der Entnahme reiner Komponenten ihre Menge im Verhältnis der Ausgangskonzentrationen stehen muß. Dies ist übrigens auf Grund der oben aufgestellten Gleichgewichtsbedingungen vorauszusehen.

### c) Das gestaffelte Trennrohr.

Eine genauere Diskussion der Gleichung (28)

$$x = \frac{n}{\gamma_s - \gamma_a} = \frac{m(\gamma_a - \gamma_h)}{\gamma_s - \gamma_a}$$

führt weiter zu wichtigen Ergebnissen.

1. Da nämlich die bei der Trennung gewünschte Konzentrationsverschiebung  $\gamma_s - \gamma_a$  nur vom Nenner abhängt, kann die Größe der Entnahme  $x$  allein durch den Transport  $n$  beeinflusst werden. Dieser ist aber nur von der kreisenden Gasmenge  $m$  und dem durch die Thermodiffusion bedingten Konzentrationssprung  $\gamma_a - \gamma_h$  an der Eintrittsstelle des Frischgases abhängig. Der Konzentrationsprung ist ferner — wie in Abschnitt E 2a ausgeführt wurde — mit dem Trennfaktor gleichzusetzen und somit von dem Produkt  $\gamma_a(1 - \gamma_a)$  abhängig (S. 427). Man kann daher schreiben:

$$x \sim \frac{m\gamma_a(1 - \gamma_a)}{\gamma_s - \gamma_a} \quad (32)$$

und findet für den Fall, daß die anzureichernde Komponente in reiner Form gewonnen werden soll, da dann  $\gamma_s = 1$  wird,

$$x \sim m\gamma_a. \quad (32a)$$

Die Entnahme ist damit bei konstantem  $m$  der Ausgangskonzentration direkt proportional und wird, wenn es sich um die Anreicherung eines seltenen Isotops handelt, entsprechend klein werden. Diesem Übelstand kann man durch Vergrößerung von  $m$  entgegenwirken. Dabei ist nun nicht notwendig, die gesamte Trennrohranlage entsprechend zu vergrößern, sondern es genügt, geeignet dimensionierte Trennröhre hintereinanderschalten. Nur auf diesem Wege erscheint eine rationelle Isolierung seltener Isotopen überhaupt möglich. Aus technischen Gründen, vor allem um eine unnötig große Trennanlage zu vermeiden, wird man die Temperatur der heißen Wand so hoch wählen, wie es mit der Stabilität des untersuchten Gases sich noch vereinigen läßt. Wir wollen daher bei den folgenden Überlegungen annehmen, daß die Temperaturdifferenz bei den ver-

schiedenen hintereinandergeschalteten Trennrohren die gleiche ist, so daß die Temperaturabhängigkeit des Trennfaktors unberücksichtigt bleiben kann.

2. Unter diesen Voraussetzungen sei eine Trennrohranlage zu konstruieren, in der ein seltenes Isotop der Konzentration  $\gamma_a$  auf die Endkonzentration  $\gamma_e$  gebracht werden soll (siehe Abb. 17). Das Ausgangsgas stehe in beliebiger Menge zur Verfügung. Im Trennrohr 1 kreise die Gasmenge  $m_1$ ; in 2 die Menge  $m_2$  usw. im  $i$ -ten Trennrohr die Menge  $m_i$ . Das 1. Rohr liefere Gas von der Konzentration  $\gamma_{s_1}$ ; das 2. Rohr von der Konzentration  $\gamma_{s_2}$  usw.; das  $i$ -te schließlich die Konzentration  $\gamma_{s_i}$ . Dann gilt für die Entnahme der einzelnen Trennrohre:

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{m_1 (\gamma_a - \gamma_{h_1})}{\gamma_{s_1} - \gamma_a}, \\ x_2 &= \frac{m_2 (\gamma_{s_1} - \gamma_{h_2})}{(\gamma_{s_2} - \gamma_{s_1})}, \\ &\vdots \\ x_i &= \frac{m_i (\gamma_{s_{i-1}} - \gamma_{h_i})}{\gamma_{s_i} - \gamma_{s_{i-1}}}. \end{aligned} \quad (33)$$

Im stationären Zustand wird während des Trennvorganges immer zwischen zwei Trennrohren in der Zeiteinheit die gleiche Menge an anzureichernder Komponente durchtreten müssen; d. h. es gilt:

$$x_1 \cdot \gamma_{s_1} = x_2 \cdot \gamma_{s_2} = \dots x_i \cdot \gamma_{s_i}. \quad (34)$$

Berücksichtigt man ferner, daß

$$\begin{aligned} \gamma_a - \gamma_{h_1} &= k_{T_1}, \\ \gamma_{s_1} - \gamma_{h_2} &= k_{T_2}, \\ &\vdots \\ \gamma_{s_{i-1}} - \gamma_{h_i} &= k_{T_i}, \end{aligned} \quad (35)$$

so wird aus (33), (34) und (35) schließlich:

$$\begin{aligned} m_1 : m_2 &= k_{T_2} \cdot \gamma_{s_2} (\gamma_{s_1} - \gamma_a) : k_{T_1} \cdot \gamma_{s_1} (\gamma_{s_2} - \gamma_{s_1}), \\ m_2 : m_i &= k_{T_i} \cdot \gamma_{s_i} (\gamma_{s_{i-1}} - \gamma_{s_{i-2}}) : k_{T_2} \cdot \gamma_{s_2} (\gamma_{s_1} - \gamma_a). \end{aligned} \quad (36)$$

Durch diese Gleichungen und die in Abschnitt E 1 a und b erörterten Beziehungen sind jetzt alle Umstände bekannt, von denen die richtige Dimensionierung der Anordnung abhängt, so daß sie gebaut werden kann.

Beispiel: Dies wird am besten an einem Beispiel näher erläutert. Es soll eine dreistufige Trennrohranlage zur Gewinnung des schweren Neonisotops aus normalem

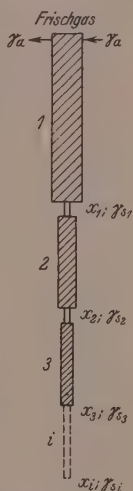


Abb. 17.  
Staffellohranlage  
(schematisch)  
zur Transport-  
erhöhung und  
Energieersparnis.

Neon, das rund 10%  $^{22}\text{Ne}$  enthält, aufgestellt werden. Durch Vorversuche wurde ermittelt, daß bei einer bestimmten Drahttemperatur in einem Rohr von 0.7 cm Radius und 5 m Länge ein Transport von  $3\text{ cm}^3$   $^{22}\text{Ne}$  und eine Endkonzentration von 30%  $^{22}\text{Ne}$  erreicht werden. Die Anlage soll ferner so arbeiten, daß am Ende des ersten Rohres ein Neon mit  $\gamma_{s_1}=30\%$   $^{22}\text{Ne}$ , am Ende des zweiten ein Gas mit  $\gamma_{s_2}=60\%$   $^{22}\text{Ne}$  und am Ende des dritten Rohres ein solches mit  $\gamma_{s_3}=98\%$   $^{22}\text{Ne}$  austritt.

Nach dem Gleichungsschema (36) verhält sich

$$m_1 : m_2 = k_{T_2} \cdot \gamma_{s_2} (\gamma_{s_1} - \gamma_a) : k_{T_1} \cdot \gamma_{s_1} (\gamma_{s_2} - \gamma_{s_1})$$

oder, falls man die ENSKOGschen Werte für  $k_{T_1}$  und  $k_{T_2}$  durch  $\gamma_a(1-\gamma_a)$  bzw.  $\gamma_{s_1}(1-\gamma_{s_1})$  ersetzt, was zulässig ist, da nur die Verhältnisse der Trennfaktoren in die Berechnung eingehen:

$$\begin{aligned} m_1 : m_2 &= \gamma_{s_1} (1 - \gamma_{s_1}) \gamma_{s_2} (\gamma_{s_1} - \gamma_a) : \gamma_a (1 - \gamma_a) \gamma_{s_1} (\gamma_{s_2} - \gamma_{s_1}) \\ &= 0.30 \cdot 0.70 \cdot 0.60 (0.30 - 0.10) : 0.10 \cdot 0.90 \cdot 0.30 (0.60 - 0.30) \\ &= 3.11 : 1. \end{aligned}$$

Entsprechend wird

$$\begin{aligned} m_2 : m_3 &= k_3 \cdot \gamma_{s_3} (\gamma_{s_2} - \gamma_{s_1}) : k_2 \cdot \gamma_{s_2} (\gamma_{s_3} - \gamma_{s_2}) \\ &= \gamma_{s_2} (1 - \gamma_{s_2}) \gamma_{s_3} (\gamma_{s_2} - \gamma_{s_1}) : \gamma_{s_1} (1 - \gamma_{s_1}) \cdot \gamma_{s_2} \cdot (\gamma_{s_3} - \gamma_{s_2}) \\ &= 0.60 \cdot 0.40 \cdot 0.98 (0.60 - 0.30) : 0.30 \cdot 0.70 \cdot 0.60 (0.98 - 0.60) \\ &= 2.00 : 1. \end{aligned}$$

Also

$$m_1 : m_2 : m_3 = 6.22 : 2.00 : 1.$$

Damit nun die Menge der in den verschiedenen Rohren umlaufenden Gase die voranstehende Bedingungen erfüllen, müssen nach S. 418 ihre Radien sich wie die 4-ten Wurzeln aus den Gasmengen verhalten:

$$r_1 : r_2 : r_3 = \sqrt[4]{6.22} : \sqrt[4]{2.00} : 1 = 1.58 : 1.19 : 1.$$

Um die für die Trennschärfe der einzelnen Rohre geforderten Konzentrationsverhältnisse einzuhalten, müßten sich nach Gleichung (26), Tabelle 7 und Abb. 15, falls alle Rohre gleichen Radius hätten, die Rohrlängen verhalten wie

$$r = \text{konstant} \quad l_1 : l_2 : l_3 = 2.74 : 2.49 : 7.11.$$

Da aber die Trennschärfe nach Gleichung (18) (S. 423) umgekehrt der 4-ten Potenz des Radius zunimmt, ergibt sich für die Rohre mit den Radien  $r_1, r_2, r_3$

$$r_1 l_1 : r_2 l_2 : r_3 l_3 = 2.74 : \frac{2.49}{3.11} : \frac{7.11}{6.22} = 2.74 : 0.80 : 1.14.$$

Das erste Rohr hatte eine Länge von 5 m; also sind die einzelnen Rohrdimensionen folgendermaßen zu wählen:

$$\begin{aligned} l_1 &= 5.00 \text{ m}; \quad l_2 = 1.46 \text{ m}; \quad l_3 = 2.08 \text{ m}, \\ r_1 &= 0.70 \text{ cm}; \quad r_2 = 0.53 \text{ cm}; \quad r_3 = 0.45 \text{ cm}. \end{aligned}$$

Die gesamte Rohrlänge, längs deren die Heizung aufrechterhalten werden muß, beträgt bei der Staffellohranlage 8.54 m; hätte man dagegen die Anlage durchgängig mit Rohren von 0.7 cm Radius gebaut, so wäre sie

$$5.00 \cdot \frac{2.74 + 2.49 + 7.11}{2.74} = 22.5 \text{ m}$$

lang geworden, ohne daß die Entnahme deswegen hätte gesteigert werden dürfen.

Für die Unterteilung des Trennrohres in Staffelrohre läßt sich keine allgemeine Vorschrift geben. Es ist dies eine Angelegenheit der Zweckmäßigkeit und wird in vielen Fällen auch durch äußere Umstände, etwa räumlicher oder baulicher Art, bestimmt werden. Jedenfalls ermöglichen es die voranstehend abgeleiteten Beziehungen jederzeit, den Enderfolg vorauszuberechnen.

3. An Stelle Rohre verschiedenen Rohrdurchmessers zu benutzen, wird es bisweilen zweckmäßig sein, eine geeignete Parallelschaltung von Trennrohren gleichen Durchmessers und gleicher Länge — von Trennrohreinheiten — vorzunehmen. Die Berechnung der richtigen Dimensionen ist dann entsprechend wie vorher durchzuführen, ohne daß dabei neue, bisher noch nicht berücksichtigte Gesichtspunkte auftreten würden. Man muß nur beachten, wie aus dem Versuchsbericht 2 (Abb. 5b) unserer folgenden Arbeit hervorgeht, daß keine störende Zirkulation zwischen parallel geschalteten Trennrohren eintritt, die zu einer Zerstörung des Trenneffektes führt. Eine in Abb. 18 dargestellte Anordnung erfüllt diese Bedingung. Sind in der ersten Reihe  $u$  Rohre, in der zweiten  $v$ , in der dritten  $w$  usw. notwendig, während die Ausgangskonzentration von  $\gamma_a$  auf  $\gamma_1$  bzw. auf  $\gamma_2$  bzw. auf  $\gamma_3$  usw. steigt, so sind am Ende der  $u$ -ten,  $v$ -ten,  $w$ -ten usw. Rohrgruppe folgende Entnahmen möglich:

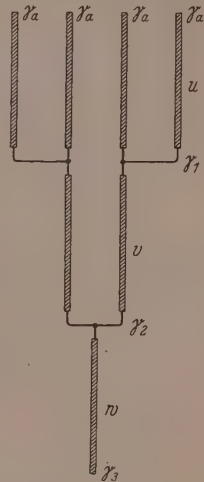


Abb. 18. Parallelschaltung von Trennrohren zur Transporterhöhung und Energieersparnis.

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{m \cdot k_{T1} \cdot u}{\gamma_1 - \gamma_a}, \\ x_2 &= \frac{m \cdot k_{T2} \cdot v}{\gamma_2 - \gamma_1}, \\ x_3 &= \frac{m \cdot k_{T3} \cdot w}{\gamma_3 - \gamma_2} \text{ usw.} \end{aligned} \quad (37)$$

Genau wie vorher muß wieder die gleiche Menge anzureicherndes Isotop aus jeder Rohrgruppe austreten:

$$x_1 \cdot \gamma_1 = x_2 \cdot \gamma_2 = x_3 \cdot \gamma_3 = \dots \quad (38)$$

Durch Vereinigung von (37) und (38) erhält man schließlich:

$$\frac{u \cdot k_{T1} \cdot \gamma_1}{\gamma_1 - \gamma_a} = \frac{v \cdot k_{T2} \cdot \gamma_2}{\gamma_2 - \gamma_1} = \frac{w \cdot k_{T3} \cdot \gamma_3}{\gamma_3 - \gamma_2} = \dots, \quad (39)$$

so daß die Berechnung ohne weiteres durchgeführt werden kann.

Nicht nur der Wunsch nach Energieersparnis führt zu der Konstruktion von Staffelrohren; ebenso wichtig ist die damit verknüpfte Abkürzung der Einstellzeit, der der nun folgende Abschnitt gewidmet ist.

### 3. Der Einfluß der Versuchsdauer: Die Einstellzeit.

1. Bisher haben wir die Vorgänge besprochen, die zeitlich unabhängiger, stationärer Natur sind. Für die praktische Anwendung des Trennrohrverfahrens ist es aber wichtig zu wissen, wie rasch dieser stationäre Zustand erreicht wird. Im folgenden nennen wir die Zeit,

die verstreicht, bis eine bestimmte Konzentrationsdifferenz  $\gamma_e - \gamma_a$  an der Entnahmestelle der gewünschten Komponente von der Zusammensetzung  $\gamma_e$  erreicht ist, die Einstellzeit  $t$ . Wir haben nun den Zusammenhang von  $t$  mit der Konzentrationsverschiebung  $\gamma_e - \gamma_a$ , dem Transport, der Trennschärfe und den Trennrohrdimensionen zu untersuchen.

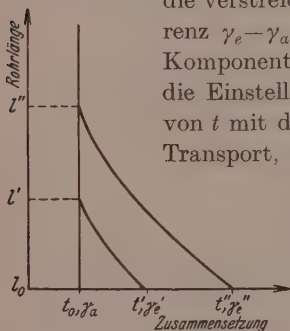


Abb. 19. Zur Erläuterung der Vorgänge während der Einstellzeit.

Während der Einstellzeit findet folgender Vorgang statt, den wir beispielhaft für die Anreicherung einer schweren Komponente an der Abb. 19 erläutern. Dabei ist als Ordinate die Längsrichtung des Trennrohres, als Abszisse die Zusammensetzung des Trennrohrinhaltes benutzt.

Zur Zeit  $t_0$  wird längs des Rohres überall die Zusammensetzung  $\gamma_a$  vorliegen. Nach dem Einschalten der Heizung kommt der Transport an schwerer Komponente zustande, die zur Zeit  $t'$  an der Entnahmestelle des Rohres die Konzentrationsverschiebung  $\gamma_e' - \gamma_a$  hervorgerufen hat. Infolge des Trenneffektes nimmt  $\gamma_e'$  nach oben hin auf  $\gamma_a$  ab und erreicht diese Zusammensetzung bei der Länge  $l'$ . Entsprechend herrscht nach der Zeit  $t''$  am Grunde des Rohres die Konzentration  $\gamma_e''$ , der Verschiebung  $\gamma_e'' - \gamma_a$  entsprechend, während die Ausgangskonzentration an der Stelle  $l''$  erreicht ist. Das Rohr wird also durch den Transport nach und nach von unten her aufgefüllt. Aus dieser Betrachtung ergibt sich auch sofort, daß bei zwei verschiedenen langen, aber sonst gleich gearteten Trennrohren die Einstellzeit für eine bestimmte Konzentrationsverschiebung so lange unabhängig von der Rohrlänge ist, bis das kürzere Rohr sich seinem Gleichgewichtszustand nähert.



Wir betrachten im folgenden den praktisch wichtigen Fall, daß die Rückdiffusion bei genügend rascher Korrektur vernachlässigt werden kann.

2. Beschränken wir uns zunächst auf kleine Trennrohrstücke oder auf den mittleren Konzentrationsbereich zwischen  $\gamma = 0.2$  bis  $0.8$ , so können wir den Trennfaktor in erster Näherung als konstant ansehen. In diesem Falle kann man Gleichung (24)

$$d\gamma = \frac{k_T}{l_i} \cdot dl$$

integrieren und erhält

$$l = \frac{l_i}{k_T} (\gamma_s - \gamma_a) \quad (40)$$

für die Länge des Trennrohrstückes, an dessen Enden sich die Konzentrationsdifferenzen  $\gamma_s - \gamma_a$  eingestellt hat. In dieses Trennrohrstück sind in der Zeit  $t$  insgesamt  $n \cdot t$  cm<sup>3</sup> Gas reine Komponente eintransportiert worden, wodurch die Konzentration von  $\gamma_a$  im Mittel auf  $\bar{\gamma}$  gestiegen ist. Dabei ist für den angenommenen linearen Konzentrationsgradienten offenbar

$$\bar{\gamma} = \frac{\gamma_s + \gamma_a}{2} \quad (41)$$

Dann ergibt sich

$$nt = \frac{T_0}{T} r^2 \pi l (\bar{\gamma} - \gamma_a), \quad (42a)$$

$$t = \frac{T_0}{T} \frac{r^2 \pi l}{2n} (\gamma_s - \gamma_a) \quad (42)$$

oder bei Berücksichtigung der Beziehung (40) und des Umstandes, daß  $n \sim r^4$  verläuft

$$t \sim \frac{l^2}{r^2} \cdot \frac{k_T}{l_i} \quad (43)$$

Danach ist die Einstellzeit dem Trennfaktor und dem Quadrat der Rohrlänge direkt und der Länge der Ideallstufe sowie dem Quadrat des Rohrradius umgekehrt proportional.

3. Statt die Konzentrationsverschiebung aus (42) und (40) zu eliminieren, kann man auch die Rohrlänge eliminieren und erhält dann

$$t \sim \frac{(\gamma_s - \gamma_a)^2}{r^2} \cdot \frac{l_i}{k_T} \quad (44)$$

Diese Beziehung, nach der die Einstellzeit dem Quadrat der Konzentrationsverschiebung proportional sein muß, haben wir durch Versuche an zwei Trennrohren von 93 cm Länge geprüft; der Radius des einen Rohres betrug 0.34 cm, der des anderen 0.42 cm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 und 14 wiedergegeben und

in Abb. 20 für beide Rohre eingetragen. Die ausgezogenen Kurven entsprechen den Funktionen

$$t = 100 (\gamma_s - 0.209)^2 \text{ für } r = 0.34 \text{ cm} \quad (44a)$$

$$t = 71 (\gamma_s - 0.209)^2 \text{ für } r = 0.42 \text{ cm.} \quad (44b)$$

Tabelle 13. Einstellungsgeschwindigkeit der Endkonzentration.  
Rohrradius 0.42 cm.

Zeit in Stunden	Analyse $O_2$ in %	Korr. Analyse $O_2$ in %	Mittelwert $O_2$ in %
1	31.4	32.6	
1	31.5	32.7	32.6 <sub>5</sub>
1	31.3 <sub>5</sub>	32.6 <sub>5</sub>	
2	36.6	37.8	
2	36.6 <sub>1</sub>	37.8	37.8
3	39.7	40.9	
3	39.7	40.9	40.9
Endwert	39.8 <sub>5</sub>	41.0 <sub>5</sub>	
„	39.9	41.1	41.1

Tabelle 14. Einstellungsgeschwindigkeit der Endkonzentration.  
Rohrradius 0.34 cm.

Zeit in Stunden	Analyse $O_2$ in %	Korr. Analyse $O_2$ in %	Mittelwert $O_2$ in %
1	27.6	30.2	30.3
1	27.8	30.4	
1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	30.4	33.0	
1 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	30.4	33.0	33.0
2	32.3 <sub>5</sub>	35.0	
2	32.8 <sub>5</sub>	35.5	
2	32.3	34.9	
2	32.6	35.2	35.2
2	32.3	34.9	
2	32.9	35.5	
3	35.3	37.9	
3	35.7	38.3	38.1
4	37.2	39.8	
4	37.5	40.1	40.9 <sub>5</sub>
Endwert	39.2	41.8	
„	39.2 <sub>5</sub>	41.9	42.0
„	39.7 <sub>5</sub>	42.4	

Die Übereinstimmung der Meßpunkte mit der Theorie ist sehr befriedigend. Abweichungen treten erst bei Konzentrationen, die nahe dem Endwert liegen, auf; in dieser Gegend kann die Theorie auch nicht mehr stimmen, da sie prinzipiell für ein unendlich langes Rohr abgeleitet ist<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die quadratische Abhängigkeit der Einstellzeit ist übrigens unabhängig von uns für mit Flüssigkeiten gefüllte Trennrohre von P. DEBYE abgeleitet worden. Siehe z. B.: H. KORSCHING und K. WIRTZ, Z. Elektrochem. 45 (1939) 662.

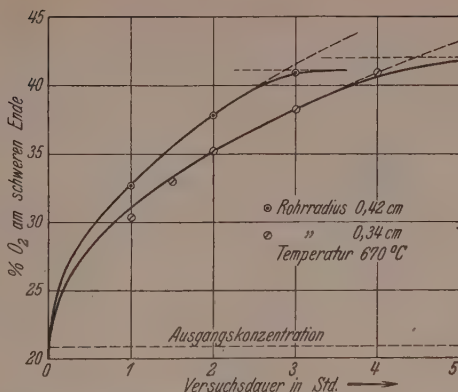


Abb. 20. Quadratische Abhängigkeit der Einstellzeit von der Verschiebung der Ausgangskonzentration;  $t \sim (\gamma_s - \gamma_a)^2$ . Der ausgezogene Hauptteil der Kurve und die gestrichelte Fortsetzung sind berechnet.

4. Aus der Beziehung (44) ergibt sich weiterhin für das Verhältnis der Einstellzeiten bis zu derselben Konzentrationsverschiebung  $\gamma_s - \gamma_a$

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{r_2^2 \cdot l_{i1}}{r_1^2 \cdot l_{i2}} \quad (45)$$

Diese Gleichung läßt sich prüfen, wenn die Länge einer idealen Trennstufe  $l_i$  für die beiden Rohre bekannt ist. Nach der Definition der idealen Trennstufe können wir setzen

$$l_i = k_T \cdot \frac{dl}{d\gamma} \approx k_T \cdot \frac{l_w}{\gamma_e - \gamma_a},$$

wobei  $l_w$  die wirksame Länge des gesamten Trennrohres und  $\gamma_e$  den „Endwert“ der Konzentration für  $t = \infty$  bedeutet. Dann wird für die in Tabelle 13 und 14 angegebenen Werte

$$\frac{l_{i1}}{l_{i2}} = \frac{\gamma_{e2} - \gamma_a}{\gamma_{e1} - \gamma_a} = \frac{0.411 - 0.209}{0.420_5 - 0.209} = 0.957,$$

also nach (45) 
$$\frac{t_1}{t_2} = \left(\frac{0.42}{0.34}\right)^2 \cdot 0.957 = 1.46.$$

Andererseits ergibt sich aus den empirischen Gleichungen (44a und b) für die gleiche Konzentrationsverschiebung in guter Übereinstimmung mit diesem Ergebnis

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{100}{71} = 1.41.$$

5. Kehren wir nunmehr zu Gleichung (42) zurück, wonach

$$t = \frac{T_0}{T} \cdot \frac{r^2 \pi l}{2n} (\gamma_s - \gamma_a),$$

so erkennen wir sofort den Vorzug der Staffelrohranlage. Da die Einstellzeit dem Volumen der Anlage proportional ist, wird bei Staffelrohren dank ihres kleineren Volumens die Einstellzeit stark herabgesetzt; der Transport  $n$  ist ja für die richtig dimensionierte gestaffelte Anlage ebenso groß wie für ein einfaches Trennrohr.

6. Die voranstehend abgeleiteten einfachen Gesetze gelten nur unter der Voraussetzung, daß wir den Trennfaktor als konzentrationsunabhängig angesehen haben. Läßt man diese Beschränkung fallen, so liefert die Rechnung folgendes allgemeineres Ergebnis. Die mittlere Konzentration im Trennrohr ist, wie ein nochmaliger Blick auf Abb. 19 lehrt:

$$\bar{\gamma} = \gamma_a + \frac{1}{l} \int_{\gamma_a}^{\gamma_e} l(\gamma) d\gamma, \quad (46)$$

wobei  $l(\gamma)$  die auf S. 430 abgeleitete Funktion (26) bedeutet. Setzt man diese ein, so wird

$$\begin{aligned} \bar{\gamma} &= \gamma_a + \frac{l_i}{lK} \cdot \frac{\mu_1 + \mu_2}{\mu_1 - \mu_2} \ln \frac{T_k}{T_h} \int_{\gamma_a}^{\gamma_e} \ln \frac{\gamma_a(1-\gamma_e)}{\gamma_e(1-\gamma_a)} d\gamma, \\ \bar{\gamma} &= \gamma_a + \frac{l_i}{lK} \cdot \frac{\mu_1 + \mu_2}{\mu_1 - \mu_2} \ln \frac{T_k}{T_h} \left[ \gamma_e \ln \frac{\gamma_a(1-\gamma_e)}{\gamma_e(1-\gamma_a)} + \ln \frac{1-\gamma_a}{1-\gamma_e} \right] \end{aligned} \quad (47)$$

und unter Berücksichtigung von Gleichung (42a)

$$t = \frac{T_0 r^2 \pi l_i}{n T K} \cdot \frac{\mu_1 + \mu_2}{\mu_1 - \mu_2} \ln \frac{T_k}{T_h} \left[ \gamma_e \ln \frac{\gamma_a(1-\gamma_e)}{\gamma_e(1-\gamma_a)} + \ln \frac{1-\gamma_a}{1-\gamma_e} \right]. \quad (48)$$

Die genauere Diskussion dieser Beziehung zeigt, daß die Einstellzeit bei kleinen Ausgangskonzentrationen und hoher Reinheit des Endproduktes sehr stark anwächst, so daß schon aus diesem Grunde alle Mittel angewendet werden müssen, um besonders bei seltenen Komponenten in erträglicher Zeit zum Ziel zu kommen.

7. Eine weitere Möglichkeit dazu, die gegebenenfalls mit einer Staffelanlage verbunden sein kann, besteht darin, den Transport  $n$  zu Betriebsbeginn geeignet zu vergrößern. Wie gerade aus den Überlegungen dieses Kapitels hervorgeht, läuft ja zu Beginn der Trennung ein großer Teil der Anlage leer, und der Wärmestrom dient in den Abschnitten, in denen noch keine größere Konzentrationsverschiebung erfolgt, nur zur Erhaltung der Konvektion.

Eine Anlage nach der schematischen Abb. 21 vermeidet diesen Übelstand. Die notwendige Trennrohlänge ist in vier (oder mehr) gleich lange Rohre aufgeteilt, die in der ersichtlichen Weise durch Zirkulationsleitungen über die Dreivegeähne  $H_1 - H_2$ ,  $H'_2$  usw. mit

zwei das Frischgas führenden Leitungen  $L_1$  und  $L_2$  verbunden sind. In den Zirkulationsleitungen wird das Gas dadurch in Umlauf gehalten, daß an einigen Stellen Heizwicklungen  $W_1, W_2, W_3, W'_1, W'_2$  usw. vorgesehen sind. Diese rufen einen Konvektionsstrom hervor, der vom Fuß eines Trennrohres zum Kopfe des nächsten geht und den Konzentrationsaustausch zwischen zwei Rohren bewirkt. Zunächst sind die Dreiweghähne so gestellt, daß die oberen Enden aller Trennrohre mit den Frischgasleitungen verbunden sind. Der Transport ist daher in dem Anfangsstadium der Einstellung vervierfacht. Sobald jetzt die Einstellung erzielt ist, werden die Hähne  $H_2$  und  $H'_{21}$  bzw.  $H_4$  und  $H'_4$  so umgestellt, daß die ersten beiden und die letzten beiden

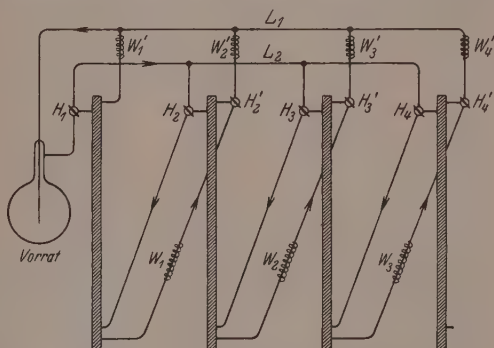


Abb. 21. Schaltungsschema einer Trennrohranlage zur Abkürzung der Einstellzeit.

Rohre hintereinander geschaltet sind — der Transport ist dann immer noch gegenüber dem einfachen Rohr verdoppelt. Schließlich wird die letzte sich von selbst ergebende Hahnumstellung vorgenommen, bei der nur einfacher Transport herrscht und alle Rohre hintereinander geschaltet sind.

Es hat sich übrigens herausgestellt, daß durch geeignete Gestaltung der Konvektionskreise, die am besten nach Abb. 21 in etwas verschiedener Höhe in die Trennrohre einmünden, die Konvektionsheizungen  $W_1, W_2, W_3, W'_1$  usw. ganz entbehrlich werden, da dann die Temperaturdifferenz im Trennrohr die Ausbildung der richtigen Strömung bewirkt.

#### F. Anwendungen und Aussichten des Trennrohrverfahrens.

Die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit des Trennrohrverfahrens sind gegeben, wenn in einem Gasgemisch der Thermodiffusions-



effekt zustande kommt. Das ist nun praktisch bei allen Gemischen der Fall, so daß wir es mit einer universellen Methode der Gas-trennung zu tun haben. Wir wollen anschließend einige Anwendungsmöglichkeiten erörtern, ohne daß wir glauben, eine erschöpfende Zusammenstellung gegeben zu haben. Für eine technische Verwertung wird der hohe Energieverbrauch des Verfahrens allerdings hinderlich sein, doch dürfte dieser Umstand im Laboratorium keine entscheidende Rolle spielen.

### 1. Trennung azeotroper Gemische.

Mit dem Trennrohr lassen sich azeotrope Gemische von Flüssigkeiten, die durch Rektifikation nicht ohne weiteres zerlegt werden können, im Dampfzustand in die Komponenten aufspalten, so daß solche Gemische einer glatten Trennung zugänglich werden.

### 2. Gasreinigung.

Wir haben uns mit Vorteil des Trennrohres zur Reinigung von Gasproben bedient. So konnten wir Xenon rasch von allen Gaserniedrigeren Molekulargewichtes befreien. Umgekehrt wird es möglich sein, Helium von Beimengungen höheren Molekulargewichtes zu reinigen. Ferner erlaubt das Trennrohr die Anreicherung einer Verbindung, die in einer großen Gasmasse nur spurenweise vorliegt, so daß sie einer analytischen Bestimmung zugänglich wird, der sie sich sonst wegen ihrer Geringfügigkeit entziehen kann.

### 3. Nachweis gasförmiger Assoziate.

Gerade in diesem Zusammenhange seien einige Beobachtungen erwähnt, die wir anlässlich der in der folgenden Arbeit beschriebenen Trennung der Gase  $H^{35}Cl$  und  $H^{37}Cl$  gemacht haben. Das verwendete Chlorwasserstoffgas war zwar sorgfältig getrocknet worden, enthielt aber, nachdem es einige Zeit in der Trennapparatur verweilt hatte, merkliche Spuren von Feuchtigkeit, die teilweise von den Gefäßwänden herrühren, teilweise durch Reaktion des Chlorwasserstoffes mit Oxydspuren an den metallnen Apparatebestandteilen gebildet sein mochte. Da der Wasserdampf ein kleineres Molekulargewicht als Chlorwasserstoff besitzt, wäre die Abscheidung der Feuchtigkeit am leichten Ende zu erwarten gewesen. Auffälligerweise wurde der Wasserdampf aber am schweren Ende der Trennsäule niedergeschlagen. Die Erklärung dieses Verhaltens muß man darin suchen, daß der Wasserdampf größtenteils in Form einer lockeren Anlagerungsverbin-

dung mit Chlorwasserstoff vorliegt, die wegen ihres großen Molekulargewichtes am schweren Ende abgeschieden wird. Sobald der Partialdruck der gesättigten wässrigen Salzsäure erreicht ist, tritt die flüssige Phase auf.

Andererseits enthielt unser Chlorwasserstoff Spuren von Stickoxyd, die aus der verwendeten Schwefelsäure stammten. Es ist bekannt, daß im festen Zustand Chlorwasserstoff mit Stickoxyd eine charakteristische Anlagerungsverbindung von blutroter Farbe liefert<sup>1)</sup>. Wäre diese Verbindung auch im Gaszustand in merklicher Konzentration stabil, so müßte das Stickoxyd so wie das Wasser am schweren Ende auftreten. Tatsächlich findet man es aber am leichten Ende, wo es mit den ersten Portionen  $H^{35}Cl$  abgeschieden wird; das fragliche Assoziat zwischen  $NO$  und  $HCl$  existiert also bei Zimmertemperatur nicht mehr in nachweisbarer Menge.

#### 4. Abscheidung von Nebeln.

Eine interessante Anwendung liefert das Trennrohr für die Beseitigung von Rauchen und Nebeln. Es ist bisweilen im Laboratorium schwierig, Gasströme von flüssigen oder festen Schwebstoffen zu befreien. Leitet man aber das Gas durch ein geeignet dimensioniertes Trennrohr, so können die Gaskolloide quantitativ an der Wand des Rohres aufgefangen werden. Die Anordnung arbeitet so sicher, daß sich darauf ein eindrucksvoller Vorlesungsversuch aufbauen läßt, den man mit einem LIEBIGSchen Kühler, in dem der Heizdraht axial ausgespannt wird, und etwas Zigarettenrauch leicht improvisieren kann. CHAPMAN hat bewiesen, daß schon bei kleinen Konzentrationen einer schweren Komponente eine besonders kräftige Trennwirkung zustande kommt, wenn ein großer Massenunterschied vorliegt. Da die Rauchteilchen gegenüber Luft ein großes Molekulargewicht haben, wird damit die überraschend gute Wirkung des Trennrohres verständlich.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß die Schwärzung an den Wänden oberhalb von Heizkörpern oder von heißen Rohren nur auf einer Wirkung der Thermomodiffusion beruhen kann. Die Zirkulationsbewegung der Luft in der Nähe eines heißen Körpers führt an sich nicht zur Abscheidung des schwebenden Staubes,

<sup>1)</sup> Siehe dazu z. B.: E. TIEDE, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 492. Wir können auf Grund eigener Versuche die von diesem Forscher angegebenen Beobachtungen in jeder Hinsicht bestätigen. Die von GIAUQUE und WIEBE vermutete rosa Modifikation des festen  $HCl$  existiert sicher nicht, sondern wird durch Verunreinigung des  $HCl$  mit  $NO$  vorgetäuscht.

wie schon der Umstand beweist, daß die unmittelbar hinter den Heizkörpern gelegenen und erwärmten Wände nicht auffällig geschwärzt werden. Dies tritt erst in einiger Höhe über der Wärmequelle dort ein, wo ein genügend großer Temperaturgradient vom heißen Gas nach der Wand hin herrscht. Aus demselben Grunde ist in geheizten Räumen die Staubablagerung auf den Tapeten der Außenmauern und nach dem Treppenhaus hin am deutlichsten, da hier das größte Temperaturgefälle herrscht. Bisweilen kann man sogar beobachten, daß sich die tragende Konstruktion eines Gebäudes im Laufe der Jahre deutlich abzeichnet. Für dieses Vorkommnis ist die unterschiedliche Wärmeleitung von Eisen und Mauerwerk verantwortlich zu machen, die zu einer verschiedenen Temperierung der Innenwand und damit zu einer verschieden starken Staubablagerung führt.

### 5. Trennung isosterer und isomerer Gasgemische.

In theoretischer Hinsicht werden Versuche mit dem Trennrohr zur Zerlegung isomerer und isosterer Gasgemische aufschlußreich sein. Der Thermodiffusionseffekt kommt nämlich grundsätzlich nicht nur bei Molekülen verschiedener Masse zustande, zwischen denen gleiche oder wenigstens sehr ähnliche Kräfte wirken, sondern muß auch zwischen Molekülsorten gleicher Masse, die aber etwas verschiedene Kräfte untereinander ausüben, zu beobachten sein. Man kann demnach erwarten, daß Gemische wie

Kohlenoxyd—Stickstoff  
Kohlendioxyd—Stickoxydul  
Deuterium—Helium  
Normalbutan—Isobutan  
Äthylalkohol—Dimethyläther

um nur einige Beispiele zu nennen, im Trennrohr in ihre Komponenten aufgespalten werden können. Es läßt sich nicht mit Sicherheit angeben, welche Gase am „leichten“ und welche an „schweren“ Ende zur Abscheidung kommen. Doch ist es wahrscheinlich, daß die stoßkinetische Härte der Moleküle in roher Näherung umgekehrt proportional dem normalen Siedepunkt ist. So wird z. B. in dem Gaspaar  $D_2$ —He das Edelgas entsprechend seinem niedrigeren Siedepunkt den größeren Abstoßungsexponenten haben. Da nun die bevorzugte Ansammlung der Moleküle mit kleinerem Abstoßungsexponenten, d. h. mit höherem Siedepunkt, an den Stellen tieferer Temperatur zu erwarten ist, und da die voranstehend angeführten binären Systeme so angegeben sind, daß die erste Komponente stets höher als die zweite siedet, so sollte die Abtrennung der ersteren Komponente am „schweren“, unteren Ende des Trennrohres erfolgen. Augenblicklich werden im Münchener Laboratorium Versuche mit isosteren und

isomeren Gemischen durchgeführt, um die Möglichkeit einer Trennung überhaupt und die Richtigkeit der voranstehenden qualitativen Überlegungen nachzuprüfen.

### 6. Isotopentrennung.

1. Indessen wird das Trennrohr seine verbreitetste Anwendung auf dem Felde der Isotopenforschung finden, wie schon die Tatsache beweist, daß der Grundgedanke der vorliegenden Arbeit von verschiedenen Seiten zu diesem Zweck aufgegriffen worden ist<sup>1)</sup>. Hier kommen alle Vorzüge erst voll zur Geltung. Diese bestehen in dem billigen Aufbau der Versuchsanordnung, in der reibungslosen Durchführung eines überwachungsfreien monatelangen Dauerbetriebes und in dem Ausbleiben jeder apparativen Abnutzung, was mit dem gänzlichen Fehlen von mechanisch bewegten Teilen zusammenhängt. Ferner spielt die Preisfrage bei der Beschaffung isotoper Elemente zur Zeit noch eine mehr untergeordnete Rolle; tatsächlich kann man bei dem heutigen Stand der Wissenschaft gar nicht erwarten, daß die reinen Isotope jemals zu den eigentlich wohlfeilen Stoffen gehören werden.

Die historische Entwicklung der Isotopenforschung lehrt, daß zur wirksamen Trennung von Isotopen — mit Ausnahme des Deuteriums — nur ein Gegenstromverfahren tauglich ist. Bisher waren zwei solche Vorgänge bekannt; das Diffusionsverfahren von HERTZ und das Gleichgewichtsverfahren von UREY<sup>2)</sup>. Es ist angezeigt, kurz die Vorzüge und Nachteile der verschiedenen Arbeitsweisen einander gegenüberzustellen.

2. Das neuere HERTzsche Verfahren benutzt ein Hilfsgas, meist Quecksilberdampf, das die Gase im Umlauf hält und gleichzeitig als Diffusionsdiaphragma dient. Es ist nicht anwendbar, wenn das zu trennende Gasgemisch mit dem Hilfsgas chemisch reagiert oder durch die elektrischen Entladungen in den Düsen der Trennpumpen zersetzt wird, was häufig genug eintritt. Außerdem übertrifft der

<sup>1)</sup> Siehe die Zusammenstellung von H. S. TAYLOR, *Nature* **144** (1939) 8 u. a. W. GROTH, *Naturwiss.* **27** (1939) 260, Trennung der X-Isotope. Danach hatte ein Trennrohr von 5·60 m Länge die Wirksamkeit von etwa 70 Hertzpumpen. Ferner: W. GROTH und P. HARTECK, *Naturwiss.* **27** (1939) 584, Trennung der Hg-Isotope.

<sup>2)</sup> Erwähnenswert sind noch die schönen, besonders in Leiden von KEESOM und seinen Mitarbeitern angestellten Versuche, die Wasserstoff- und Neonisotope durch Destillation zu trennen. Es sieht aber so aus, als ob dieses Verfahren, das die Differenz der Nullpunktsenergien zur Trennung heranzieht, auf das Gebiet der tiefsten Temperaturen beschränkt bleiben wird.

Energie- und Kühlwasserbedarf einer HERTZ-Apparatur, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, den einer Trennrohranlage derselben Leistung um rund 1 bis 2 Zehnerpotenzen. Ähnlich verhält es sich mit den Anschaffungskosten und dem Platzbedarf. So wird die Wirkung einer idealen Trennstufe beim Trennrohr in einem Volumen von wenigen Kubikzentimetern erreicht, während eine HERTZ-Pumpe etwa den 100fachen Raum dafür beansprucht. Trotzdem wird wohl die HERTZsche Arbeitsweise auch in Zukunft gelegentlich zur Verarbeitung von isotopen Gemischen herangezogen werden, wenn es sich um die Untersuchung und Trennung sehr kleiner Gasmenger handelt.

3. Die Gleichgewichtskolonne von UREY besitzt den Vorzug, große mengenmäßige Leistungen in Spezialfällen zuzulassen, falls der Preis des Ausgangsmaterials nicht ins Gewicht fällt. Bei einigen leichter Isotopen, wie  $^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$  und  $^{34}\text{S}$ , ist das tatsächlich der Fall. Andererseits hat das Verfahren gegenüber dem Trennrohr den Nachteil, daß keineswegs für alle Isotope geeignete chemische Gleichgewichte bekannt sind, die zu einer ausreichenden Trennung führen. Gute Ergebnisse sind bislang nur beim  $^{15}\text{N}$  erzielt worden. Außerdem kann man im Trennrohr seltene und kostbare Stoffe verarbeiten, die in größerer Menge für eine UREYSche Trennsäule überhaupt nicht zu beschaffen sind.

4. Es ist uns gelegentlich der Einwand gemacht worden, daß die Zersetzlichkeit der meisten Gase bei Rotglut eine starke Einschränkung für die Verwendbarkeit des Trennrohrverfahrens mit sich brächte. In Wirklichkeit besteht eine solche Einschränkung nicht und für jedes Gas können die Versuchsbedingungen angegeben werden, die bei der Trennung eingehalten werden sollten. Natürlich wird man die Temperatur der heißen Wand stets so wählen müssen, daß das Gas noch keine merkliche Zersetzung erleidet. In dieser Hinsicht ist die von uns bisher der Einfachheit halber benutzte Versuchsanordnung noch nicht ideal, da der hochoverhitzte Draht eine Dissoziation begünstigt, während aus geometrischen Gründen das für die Trennung wirksame („effektive“) Temperaturgefälle kleiner ist, als der Temperaturdifferenz Wand gegen Draht entspricht. Dieser Mangel läßt sich durch eine geänderte Versuchsanordnung ohne weiteres beheben, indem man etwa das Gas in der Ringspalt zwischen konzentrischen Rohren füllt, von denen das innere geheizt und das äußere gekühlt wird. Natürlich können



heißes und kaltes Rohr auch vertauscht werden. Auf diese Weise lassen sich sicherlich auch temperaturempfindliche Verbindungen, wie z. B. Bromwasserstoff, verarbeiten.

Auf Grund unserer Erfahrungen am Chlorwasserstoff stört ein Dissoziationsgleichgewicht auch bei monatelangem Betrieb die Trennung nicht mehr merklich, wenn die Gleichgewichtskonstante kleiner als  $10^{-10}$  gehalten wird. Nach dieser Faustregel läßt sich die maximal zulässige Temperatur für viele Gase abschätzen.

In anderen Fällen wird übrigens eine hohe Wandtemperatur zur Einstellung eines für den Prozeß nützlichen Gleichgewichts durchaus erwünscht sein. Bei der Abtrennung des Isotops  $^{18}\text{O}$  aus gewöhnlichem Sauerstoff liegen fast alle schweren Moleküle in Form von  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  vor, so daß man die schwere Komponente höchstens in 50% iger Reinheit gewinnen könnte. Wählt man aber die Drahttemperatur genügend hoch, so wird die Einstellung des Gleichgewichts



vor sich gehen, worauf die Abscheidung des reinen Isotops am unteren Ende erfolgen muß.

Unstreitig wird die präparative Kunst des physikalischen Chemikers beim Fortschreiten der Isotopentrennung vor neue schwierige Aufgaben gestellt werden. Handelt es sich doch stets um die Trennung sehr ähnlicher Komponenten in Systemen, die selten binärer, meist aber polynärer Natur sind.

## 7. Trennung von Flüssigkeitsgemischen.

Die Anwendung unseres Grundgedankens ist keineswegs auf den gasförmigen Zustand der Materie beschränkt. Schon CHAPMAN hat darauf hingewiesen, daß der LUDWIG-SORET-Effekt in verdünnten Lösungen mit dem Thermodiffusionseffekt im Gas in Parallele gesetzt werden muß<sup>1)</sup>. Tatsächlich sind nicht nur Trennungen von Flüssigkeitsgemischen, sondern auch Trennungen flüssiger Isotopengemische im Trennrohr möglich<sup>2)</sup>. Diese Tatsache eröffnet insofern neue Ausichten für die Isotopenforschung, als sie die Trennung isotoper Elemente ermöglichen sollte, die nur schwierig in den gasförmigen, aber leicht in den flüssigen oder gelösten Zustand gebracht werden

1) S. CHAPMAN, Philos. Mag. (7) 7 (1929) 1. 2) Darauf hat der eine von uns bereits im Jahre 1938 in verschiedenen Vorträgen hingewiesen. Der praktische Nachweis des Effektes wurde zunächst von H. KORSCHING und K. WIRTZ (Naturwiss. 27 (1939) 110) an Gemischen organischer Flüssigkeiten erbracht. Die Trennmöglichkeit von Isotopen in flüssiger Phase und von Salzlösungen wurde erstmalig von K. CLUSIUS und G. DICKEL (Naturwiss. 27 (1939) 148) nachgewiesen.

können. Da bei Lösungen gleichzeitig eine Konzentrationsänderung des gelösten Stoffes erfolgt, sind flüssige Verbindungen vorzuziehen. Für eine Trennung der Zinnisotopen wird man also, um ein Beispiel für viele zu nennen, zweckmäßig von dem flüssigen  $\text{SnCl}_4$  ausgehen. Vielleicht wird auf diesem Wege eine erste Trennung oder wenigstens Konzentrationsverschiebung der isotopen Komponenten mancher Metalle möglich sein, wozu bisher die Mittel und Wege fast gänzlich gefehlt haben. Auch dürfte aus einer solchen Entwicklung die präparative Chemie der seltenen Erden, bei denen es sich ja um „Pseudoisotope“ handelt, Nutzen ziehen können.

#### 8. Abänderungen des Trennrohrverfahrens.

Das Trennrohrverfahren ist zahlreicher Varianten hinsichtlich der Versuchsanordnung und der Betriebsführung fähig, ohne daß dadurch der Grundgedanke geändert würde. Eine prinzipielle Abänderung, deren Ausführung wir uns vorbehalten, besteht darin, daß die heißen und kalten Medien, die miteinander in Gegenstromaustausch treten, verschiedenen Phasen angehören. So kann man etwa einen Dampfstrom in dem Trennrohr aufsteigen lassen, ihn am „leichten“ Ende kondensieren und als Flüssigkeitsfilm auf der Trennrohrwand zurückführen. Diese Arbeitsweise scheint in mancher Hinsicht Vorteile zu bieten, und führt insofern eine neue Variable ein, als man die Geschwindigkeit der gegenläufigen Phasenbewegung unabhängig vom Temperaturgefälle gestalten kann.

Die Durchführung der vorliegenden Arbeit, die wir im Februar 1938 begannen und im März 1939 beendeten, wurde uns durch die Bereitstellung von Mitteln der Münchener Universitätsgesellschaft ermöglicht, wofür wir hier unseren besten Dank aussprechen. Ferner sind wir Herrn Feinmechanikermeister Erich Holz und Herrn Oberwerkführer Michael Steigelmann für ihre Mitwirkung zu vielen Dank verpflichtet.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München.

August 1939.

## Das Trennrohr<sup>1)</sup>.

### II. Trennung der Chlorisotope.

Von

K. Clusius und G. Dickel.

(Mit 8 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 2. 9. 39.)

In einer historischen Übersicht wird auf die bisherigen nur wenig erfolgreichen Versuche, die Chlorisotope zu trennen, hingewiesen: eine vollständige Isolierung beider Isotope gelingt mit dem Trennrohrverfahren.

Die Darstellung atomgewichtsreinen Chlorwasserstoffs, das als Trenngas dient, wird beschrieben. Der Fortgang der Trennung wird durch exakte Dichtebestimmungen des Trenngases mit einer Schwebewaage verfolgt. Von Zeit zu Zeit werden chemische Atomgewichtsbestimmungen eingeschaltet, die Herr HÖNIGSCHMID und Frau HIRSCHBOLD-WITTNER freundlicherweise ausführen.

Nachdem die Wirksamkeit des Verfahrens durch Vorversuche ermittelt ist, werden fünf Versuchsreihen mit einem 36 m langen Trennrohr durchgeführt. Folgende Ergebnisse werden dabei erhalten:

		Leichte Seite	Schwere Seite
Atomgewicht theoretisch	<sup>35</sup> Cl	34·971	<sup>37</sup> Cl 36·968
Atomgewicht gefunden	<sup>35</sup> Cl	34·979	<sup>37</sup> Cl 36·956
Differenz:		0·008	0·012
Reinheitsgrad:	99·6% <sup>35</sup> Cl		99·4% <sup>37</sup> Cl
Gasmenge:	480 cm <sup>3</sup> HCl		635 cm <sup>3</sup> HCl

Der Energieaufwand für die Trennung entspricht  $3\cdot7\cdot10^{10}$  cal für 1 Mol HCl und der Nutzeffekt der Entmischung  $9\cdot10^{-9}$ . Der Vergleich mit der Theorie des Trennrohres beweist die prinzipielle Richtigkeit der früher entwickelten Vorstellungen.

### Einleitung.

1. Im Jahre 1815 hat PROUT eine Hypothese aufgestellt, nach der die Atomgewichte aller Elemente ganzzahlige Vielfache des Atomgewichtes des Wasserstoffes sein sollen. Seine Anschauungen fanden bei den Zeitgenossen eine wechselnde Aufnahme. Während sich vorzüglich die englischen Chemiker der PROUTschen Auffassung angeschlossen, haben andere, darunter BERZELIUS, sie auf Grund ihrer analytischen Erfahrung verworfen.

<sup>1)</sup> D 19.

Auf jeden Fall ist PROUTS Arbeit für die Entwicklung der Chemie unmittelbar fruchtbar geworden, da sie Anlaß zu einer Reihe genauer Atomgewichtsbestimmungen gab, von denen die besten von STAS und MARIGNAC herrührten. Allerdings kamen diese beiden Forscher trotz der Übereinstimmung ihrer mit großer Sorgfalt vorgenommenen Analysen zu einer ganz verschiedenen Beurteilung der Sachlage. STAS lehnte die Annahme von der Existenz einer Urmaterie vorzüglich wegen der Abweichung des Chloratomgewichtes von der Ganzzahligkeit als eine Phantasterei ab. MARIGNAC dagegen war von der auffälligen Ganzzahligkeit der Atomgewichte bei vielen Elementen zu tief beeindruckt, als daß er an das Spiel des bloßen Zufalles hätte glauben können — auch wenn sich das Chlor nicht in die beobachtete Gesetzmäßigkeit einfügen wollte. Gefangen von der verlockenden Vorstellung, daß die bunte Mannigfaltigkeit der Welt auf die Existenz einer Urmaterie zurückgeführt werden könnte, äußerte MARIGNAC zur Rettung der PROUTSchen Hypothese einen Gedanken von erstaunlicher Kühnheit. Er meinte, daß vielleicht infolge einer Besonderheit des Kraftgesetzes, das den Zusammenhalt der Urteilchen im Atom bewirkt, die Masse des Atoms nicht genau gleich der Summe der Massen der zum Aufbau notwendigen Urteilchen zu sein brauchte<sup>1)</sup>.

Der Wahrheitsgehalt dieser Spekulationen ist erst in unseren Tagen — wenn auch in anderer Weise als ihre Verkünder es sich gedacht haben — durch die Entdeckung der Äquivalenz von Energie und Masse und die Auffindung der Isotopie dargetan worden. Kaum bei einem anderen Element aber als beim Chlor haben die Chemiker ASTONS Nachweis von seiner isotopen Beschaffenheit so dankbar als die Beseitigung einer alten Unklarheit empfunden. Es gibt auch kaum ein anderes Element als das Chlor, bei dem in der Folgezeit

<sup>1)</sup> Diese historisch interessante Bemerkung befindet sich in einer Besprechung der Arbeiten von STAS; sie steht in der Bibliothèque universelle (Arch. Sci. physiques nat. 9 (1860) 106) und ist nur mit C. M. unterzeichnet. Der fragliche Satz heißt wörtlich: „Ne pourrait-on pas supposer que la cause inconnue, mais probablement différente des agents physiques et chimiques que nous connaissons, qui a déterminé certains groupements des atomes de la matière primordiale unique, de manière à donner naissance à nos atomes simples et à imprimer à chacun de ces groupes un caractère spécial et des propriétés particulières, a pu en même temps exercer une influence sur la manière suivant laquelle ces groupes d'atomes obéissent à la loi de l'attraction universelle, de telle sorte que le poids de chacun d'eux n'est pas exactement la somme des poids des atomes primordiaux qui le constituent?“

so zahlreiche Vorschläge und Versuche zur Zerlegung in seine isotopen Komponenten bekannt geworden sind.

2. Das Chlor besteht aus zwei Isotopen,  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$ . Benutzt man den Faktor 0'999725 zur Umrechnung des physikalischen Massen-gewichtes auf die chemische Skala, so erhält man mit dem Packungs-anteil — 5'63 für das Atomgewicht des  $^{35}\text{Cl}$  den Wert 34'971 und mit dem Packungsanteil 5'97 für das Atomgewicht des  $^{37}\text{Cl}$  den Wert 36'968. Infolge der Umrechnung auf die chemische Skala, besonders aber infolge des Massendefektes sind die Atomgewichte etwas kleiner, als es den abgerundeten Zahlen in der üblichen Schreibweise der Isotope entspricht. Das Atomgewicht des natürlichen Chlors ist 35'457; daraus folgt nach der Mischungsregel, daß es sich zu 75'7% aus  $^{35}\text{Cl}$  und zu 24'3% aus  $^{37}\text{Cl}$  zusammensetzt.

Die Trennung der Chlorisotope ist mit den verschiedenartigsten Mitteln versucht worden, und man muß feststellen, daß die bisher bekannten Möglichkeiten fast erschöpft schienen, ohne daß ein durchschlagender Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Manche Untersuchungen erzwangen wenigstens eine geringfügige Verschiebung des normalen Atomgewichtes des Chlors, wenn sich auch keine Aussicht auf eine Reindarstellung der Komponenten bot. Andere Bemühungen verliefen aber überhaupt ergebnislos.

3. Zu den Anstrengungen, die fruchtlos blieben, gehören die Versuche von GRIMM, die Chlorisotope durch Rektifikation von Tetra-chlorkohlenstoff zu trennen. Auch ein anderer, auf J. J. THOMSON zurückgehender Gedanke, die verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle  $H^{35}\text{Cl}$  und  $H^{37}\text{Cl}$  zu einer reagierenden festen Oberfläche zu benutzen, wobei das schwerere Isotop im Gas angereichert zurückbleiben sollte, hat nach den Erfahrungen von LUDLAM zu keinem greifbaren Ergebnis geführt. Ebenso wenig konnten MERTON und HARTLEY eine selektive photochemische Vereinigung der beiden Chlorisotope mit Wasserstoff erzielen.

4. Eine Verschiebung des normalen Atomgewichtes des Chlors haben seinerzeit BRÖNSTED und v. HEVESY mit der Methode der molekularen Verdampfung erreicht. Die Effekte waren zwar klein, aber sicher und konnten zahlenmäßig belegt und durch die Prüfung der Eigenschaften einiger Chlorverbindungen bestätigt werden. HARKINS hat mit seinen Mitarbeitern die verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit von  $H^{35}\text{Cl}$  und  $H^{37}\text{Cl}$  durch poröse Wände ein Jahrzehnt lang studiert und zur Gewinnung von Chlorproben benutzt, deren Atom-



Tabelle 1. Historische Übersicht über die Versuche zur Trennung der *Cl*-Isotope.  
Atomgewicht des normalen *Cl*: 35·457.

Jahr	Autoren	Verfahren	Erreichte Trennung Atomgewicht	Differenz Atomgewicht anger. — normal	Zitat
1921	J. N. BRÖNSTED und G. v. HEVESY	Molekulare Verdampfung von wässriger Salzsäure	35·469	+ 0·012	Nature <b>107</b> (1921) 619.
1915/26	W. D. HARKINS und Mitarbeiter	Diffusion von <i>HCl</i> durch poröse Wände	35·445 35·512 35·418	— 0·012 + 0·055 — 0·039	J. Amer. chem. Soc. <b>43</b> (1921) 1803; <b>48</b> (1926) 59; Z. Physik <b>50</b> (1928) 537.
1922	E. D. LUDLAM	Freie Diffusion von <i>HCl</i> zu reagierenden Oberflächen	kein Effekt	—	Proc. Cambridge philos. Soc. <b>21</b> (1922) 45.
1922	R. MERTON und, H. HARTLEY	Selektive photochemische Vereinigung von <i>H<sub>2</sub></i> u. <i>Cl<sub>2</sub></i>	kein Effekt	—	Philos. Mag. (6) <b>43</b> (1922) 430.
1929	H. G. GRIMM	Rektifikation von <i>CCl<sub>4</sub></i>	kein Effekt	—	Z. physik. Chem. (B) <b>2</b> (1929) 181, 200.
1932	W. KUHN und H. MARTIN	Selektive U.V.-Absorption und Dissoziation von <i>COCl<sub>2</sub></i>	35·429	— 0·028	Naturw. <b>20</b> (1932) 772; Z. physik. Chem. (B) <b>21</b> (1933) 93.
1935	D. F. STEDMAN	Destillation von <i>CCl<sub>4</sub></i>	?	0·048	Canada J. Res., Sect. B <b>13</b> (1935) 114.
1936	I. W. BEAMES und F. B. HAYES	Zentrifugieren von <i>CCl<sub>4</sub></i>	keine Angabe	Effekt klein	Physic. Rev. (2) <b>49</b> (1936) 644.
1938/39	C. URNEY und Mit- arbeiter	Gleichgewicht zwischen gasförmigem u. wässrigem <i>HCl</i> im Gegenstrom	keine Angabe	Effekt klein	J. chem. Physics <b>7</b> (1939) 198.
1938, 39	K. CLUSIUS und	Thermodiffusion im Gegen-	36·956 praktisch	+ 1·499 schwer	Diese Arbeit

gewichte sowohl etwas unter als über dem normalen Werte lagen. Ferner sei des photochemischen Verfahrens von KUHN und MARTIN gedacht, die in sinnreicher Weise das unterschiedliche Absorptionsvermögen, das infolge der Isotopie den Banden der Phosgene  $CO^{35}Cl_2$ ,  $CO^{35}Cl^{37}Cl$  und  $CO^{37}Cl_2$  zukommt, zur Trennung heranzogen. Auch hier konnte eine geringe Unterschreitung des normalen Atomgewichtes mit Bestimmtheit nachgewiesen werden. In neuerer Zeit glaubt BEAMES die Dichteänderung, die er beim Zentrifugieren von Tetrachlorkohlenstoff beobachtete, auf eine Verschiebung der Isotopenzusammensetzung zurückführen zu dürfen, ohne daß diese Behauptung in anderer Weise nachgeprüft und erhärtet worden wäre; auch ist über die genaue Größe des beobachteten Dichteunterschiedes nichts bekannt geworden. Im Widerspruch zu den sorgfältig durchgeführten Versuchen GRIMMS will STEDMAN eine Verschiebung des  $Cl$ -Atomgewichtes durch Fraktionierung von Kohlenstofftetrachlorid erreicht haben. Schließlich hat UREY seine Kolonnenmethode auf das Gleichgewicht zwischen gasförmigem und in Wasser gelöstem Chlorwasserstoff angewendet und eine kleine Anreicherung von  $H^{35}Cl$  in der flüssigen Phase festgestellt.

5. Die Bedeutung dieser Versuche liegt darin, daß sie die Möglichkeit einer Verschiebung des normalen Chloratomgewichtes unzweifelhaft dargetan haben. Doch sind die verwendeten Methoden, bis auf die UREYSche, zu einer eigentlichen Trennung der Isotope ihrer Natur nach kaum geeignet und haben ja auch eine solche tatsächlich nicht erreichen können.

Die Versuche und die Überlegungen, welche wir an die Auffindung des Trennrohrverfahrens geknüpft haben, ermutigten uns die klassische Aufgabe der Trennung der Chlorisotope mit diesem neuen Hilfsmittel der experimentellen Technik nochmals anzugreifen<sup>1)</sup>. Dabei stellte sich schon während der Vorversuche heraus, daß wir zu deutlichen Verschiebungen der isotopen Zusammensetzung mit dem Trennrohr nur so viel Tage brauchten, wie andere Forscher mit anderen Verfahren Jahre. Bevor wir auf diese Versuche eingehen, soll die folgende Zusammenstellung einen geschichtlichen Überblick über ältere Arbeiten vermitteln, wobei aber zahlreiche Vorschläge, die nie einer experimentellen Prüfung unterzogen wurden und schon aus diesem Grunde für die Entwicklung ohne Einfluß waren, unberücksichtigt blieben.

<sup>1)</sup> K. CLUSIUS und G. DICKEL, Naturwiss. 26 (1938) 546. Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 397.

### Versuchsmaterial.

1. Als Trenngas benutzten wir Chlorwasserstoff, der eine Reihe günstiger Eigenschaften vereinigt. In ihm kommen nämlich nur die Molekülsorten  $H^{35}Cl$  und  $H^{37}Cl$  vor, die eine denkbar große relative Massendifferenz aufweisen; außerdem liegt die Dissoziationswärme des Chlorwasserstoffes mit 22 kcal so hoch, daß die Anwendung hoher Wandtemperaturen und damit großer Temperaturdifferenzen erlaubt ist.

Es war wichtig, völlig jod- und bromfreien Chlorwasserstoff zu benutzen, da die geringsten Mengen eines schwereren Halogens die Ergebnisse für das Isotop  $^{37}Cl$  völlig verfälschen mußten. Man hat sich stets vor Augen zu halten, daß ein wirksames Trennverfahren alle Spuren von Verunreinigungen im Laufe der Zeit restlos aus der Apparatur zusammenholt und entweder am leichten oder schweren Ende abscheidet. Eine Methode, die diese Nebenerscheinungen nicht zeigt, wäre für eine Isotopentrennung viel zu unempfindlich und daher gar nicht brauchbar.

2. Als Ausgangsmaterial diente Kahlbaums „Kaliumchlorid reinst“, von dem nach einem Vorschlag von Herrn Prof. HÖNIGSCHMIDT 0,5 kg in 2 l Wasser gelöst wurden. Die Lösung säuerten wir mit 100 cm<sup>3</sup> reinsten konzentrierter Salzsäure an, erhitzen sie zum Sieden und versetzten sie viermal mit je 1 g fein zerriebenem Kaliumpermanganat, wobei jedesmal bis zur vollständigen Entfärbung aufgekocht wurde. Man konnte sicher sein, daß dann alle Jod- und Bromspuren durch das entwickelte Chlor mit dem Wasserdampf vertrieben waren. Darauf wurde die Lösung bis zur Bildung einer Kristallhaut eingeeengt und einer gestörten Kristallisation unterworfen. Das abgeschiedene Salz wurde abgesaugt und über Chlorcalcium getrocknet.

Zur Entbindung des Chlorwasserstoffes ließen wir in einer Schließapparat im Vakuum zu dem gereinigten Kaliumchlorid reinst konzentrierte Schwefelsäure tropfen. Das entweichende Gas wurde mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und in einer Ausfrieretasche mit flüssiger Luft kondensiert. Anschließend wurde das Kondensat einer fraktionierten Destillation unterworfen, wobei sich die Ausgangsmenge in einem auf  $-110^{\circ}$  gekühlten Bad von flüssiger Propan befand, während die Vorlage in flüssige Luft tauchte.

### Analysenmethoden.

1. Eine große Schwierigkeit für die Isotopenforschung bildet die Durchführung rascher und zuverlässiger Analysen. An sich sind

massenspektrographische oder optische Methoden empfehlenswert; doch ist die Ausübung dieser Verfahren keineswegs einfach. Man ist aber auf sie angewiesen, sobald das Isotopengemisch mehr als zwei Komponenten enthält. Liegen wie beim Chlor nur zwei Isotope vor, so läßt sich ein eindeutiger Rückschluß auf die Zusammensetzung des Gases aus Dichtemessungen ziehen. Wir haben diesen Weg mit großem Vorteil zur laufenden Überwachung des Trennvorganges eingeschlagen. Der augenfällige Vorzug besteht darin, daß die Probe bei der Analyse nicht verlorengeht und chemisch nicht verändert wird. Die entnommene und analysierte Gasmenge kann daher wieder restlos der Trennapparatur zugeführt und weiter verarbeitet werden. Außerdem läßt sich eine Gasdichtemessung nach der Auftriebsmethode in einer modernen Schwebewaage in etwa 1 Stunde durchführen und beansprucht nur 6 bis 8 cm<sup>3</sup> Gas. Wir konnten so das Fortschreiten der Trennung dauernd verfolgen und die Wirkung von apparativen Änderungen zu jedem Zeitpunkt der Arbeit rasch überprüfen. Es darf allerdings nicht verschwiegen werden, daß die sichere Handhabung der Schwebewaage Übung und eine sorgfältige experimentelle Technik verlangt. Die Einzelheiten der befolgten Arbeitsweise will der eine von uns bei späterer Gelegenheit gemeinsam mit Herrn W. SCHANZER beschreiben, der den Aufbau der Waage im Rahmen einer anderen Untersuchung durchgeführt hat.

Sämtliche der Trennanlage entnommenen Gasproben wurden von Fremdgasspuren, die sie stets enthielten, durch sorgfältige Umsublimationen in einer geeigneten, hochvakuumdichten Mikroapparatur quantitativ befreit. Es erwies sich als äußerst günstig, daß eine Gasprobe dem Reinigungsprozeß wiederholt unterworfen werden konnte, um festzustellen, ob noch eine Dichteänderung erfolgte oder nicht. Die „leichte Seite“ der Trennrohranlage enthielt stets Wasserstoff und aus der Schwefelsäure stammende Spuren von NO, die dort abgeschieden wurden; bei der Kondensation in flüssiger Luft verblieb daher ein merklicher Gasrest, der sich aber relativ leicht beseitigen ließ. Das Gas der „schweren Seite“ war immer völlig kondensierbar und nur durch geringe Feuchtigkeitsspuren verunreinigt, die durch mehrfache Sublimation bei etwa -120° C weitgehend entfernt werden konnten<sup>1)</sup>.

Das Molgewicht der gereinigten Chlorwasserstoffproben wurde unmittelbar mit dem des gewöhnlichen Ausgangsgases verglichen.

<sup>1)</sup> Siehe auch die vorangehende Arbeit, Abschnitt F 3, S. 444.

Die Schwebedrucke lagen bei 40 mm *Hg*, so daß einerseits die Abweichung vom idealen Gaszustand, andererseits aber auch etwaig störende Effekte durch Adsorption zu vernachlässigen waren. Die Drucke wurden an einem Kathetometer mit Quarzmaßstab auf  $\pm 0.02$  mm *Hg* genau abgelesen, so daß die Molgewichte auf  $\pm 0.01$  Einheiten bekannt waren; dies entspricht einem mittleren Fehler von  $\pm 1\%$  an leichtem bzw. schwerem Chlorisotop.

2. Diese Genauigkeit war ausreichend, zumal die Gasdichtemessungen ab und zu durch chemische Atomgewichtsbestimmungen kontrolliert wurden. Es war für unsere Arbeit ein unschätzbare Vorteil, daß diese Analysen von Herrn Prof. HÖNIGSCHMID und Frau Dr. HIRSCHBOLD-WITTNER im Münchner Atomgewichtslaboratorium mit bekannter Meisterschaft ausgeführt wurden<sup>1)</sup>. Die Versuchsunterlagen so einer kritischen Prüfung, die unserer persönlichen Beeinflussung hinsichtlich des Ergebnisses und der Fehlergrenze vollständig entzogen war. Wir möchten bei dieser Gelegenheit Herrn Prof. HÖNIGSCHMID und seiner freundlichen Helferin für die schöne Zusammenarbeit und die stete Hilfsbereitschaft sowie für das unermittelbare, rege Interesse an dem Fortgang und endlichen Gelingen unserer Arbeit den herzlichsten Dank aussprechen.

### Trennversuche.

Die Trennversuche lassen mehrere Abschnitte erkennen, die durch die Entwicklung und den allmählichen Ausbau der Apparatur bedingt waren. Es wurde größerer Wert auf Trennschärfe als auf Trennleistung gelegt, da es zunächst darauf ankam, eine möglicherweise große Atomgewichtsverschiebung zu erzwingen. Das Problem wurde um so reizvoller und schlug uns um so mehr in seinen Bann, je näher die Möglichkeit einer weitgehenden Trennung der Chlorisotope rückte. Wir nahmen uns vor, unsere Aufgabe erst dann als gelöst anzusehen, sobald jedes der beiden Isotope in einer Reinheit von über 99% isoliert war.

#### a) Vorversuche.

1. Durch eine Reihe von Vorversuchen, die Anfang Mai 1938 begannen, stellten wir zunächst fest, welcher Rohrquerschnitt die beste Trennschärfe auf die Längeneinheit ergab und welche Drahttemperaturen mit der Stabilität des Chlorwasserstoffes noch vereinbar waren

<sup>1)</sup> O. HÖNIGSCHMID und F. HIRSCHBOLD-WITTNER, Z. anorg. allg. Chem. **242** (1939) 222.



Dazu wurde in Anlehnung an unsere Versuche mit Luft ein Trennrohr von 8·4 mm Durchmesser gebaut, dessen nutzbare Länge 2·95 m betrug (Abb. 1). Der obere, die Stromzuführung aufnehmende Glasschliff *S* war mit dem eigentlichen Trennrohr verbunden. Außerdem zweigten unmittelbar unter dem Schliff zwei 10 mm weite Zuleitungen zu dem 2 l fassenden Vorratskolben *K* ab. Die eine dieser Leitungen war mit einem Heizband *H* bewickelt, so daß das Gas aus dem Vorratsbehälter dauernd kreiste, wodurch am Kopf des Trennrohres die Zusammensetzung des Frischgases aufrechterhalten blieb. Diese Art des Gastransportes arbeitete für unsere Zwecke genügend rasch, da durch sie einige Liter in der Stunde befördert wurden, und war vor allem einfach, zuverlässig und sauber.

Als Heizdraht wurde ein 0·4 mm starker Draht aus technischem Platin verwendet, der in der Rohrachse mittels vier gleichmäßig alle 60 cm mit Feingold aufgelöteten und fein durchlöcherten Platinscheibchen zentriert wurde. Diese Scheibchen sind bei längeren Trennrohren unbedingt notwendig. Selbst wenn der Heizdraht genau ausgerichtet ist, wird er beim Stromdurchgang dejustiert, da sich die Anordnung im Magnetfeld der Erde wie ein Saitengalvanometer verhält. Durch besondere Versuche überzeugten wir uns, daß diese Scheiben die trennenden Eigenschaften des Trennrohres keineswegs beeinträchtigen, sondern in erster Näherung nur bewirken, daß die Vorrichtung in eine Reihe von hintereinandergeschalteten kürzeren Trennrohren zerlegt wird, die durch Diffusionspalte kommunizieren. Der Gebrauch von technischem Platin ist dem von reinem wegen der verminderten Geschwindigkeit der Rekristallisation, die den Draht brüchig macht, vorzuziehen. Noch besser wäre wohl Platin mit einem kleinen Kupferzusatz gewesen. Zur Stromzuführung wurden Kupferstäbe benutzt, die sich im Betrieb mit einer gut haftenden Schicht von Kupferchlorür bedeckten, die den weiteren Angriff des Chlorwasserstoffes hintanhalt. Zum Schutz gegen das Versuchsgas war ferner der obere Stahlkonus auf der Innenseite mit Picein überzogen. Um der thermischen Ausdehnung des Drahtes

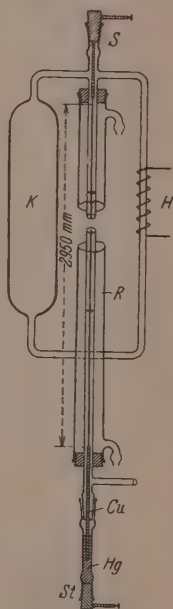


Abb. 1. Trennrohr für Vorversuche zur Trennung der Chlorisotope.

gerecht zu werden, wurde das untere Ende des Trennröhres mit einer Quecksilberkontakt *Hg* ausgestattet, dem der Strom durch eine Stahlfeder *St* zugeführt wurde. Ein Gewicht am unteren Ende war unnötig, wenn der Draht zunächst sorgfältig in heißem Zustand gereckt worden war. Dazu wurde nach der Einführung des Drahtes die untere Stromzuführung unmittelbar an dem genügend lange Kupferdraht *Cu* befestigt und der Draht während des Glühens vorsichtig durch Ziehen gestreckt. Am unteren Ende des Trennröhres war ferner eine Entnahmeverrichtung für die Gasproben von der in der vorangehenden Arbeit schon beschriebenen Art angebracht.

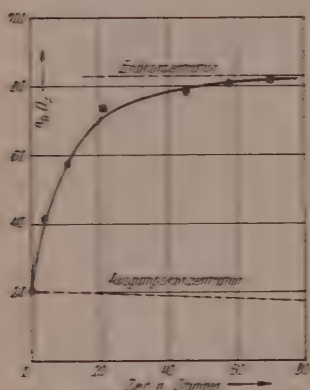


Abb. 2. Wirksamkeit des Trennröhres für Versuche bei der Zerlegung von Luft.

das Trennröhr liefern sollte, so finden wir sie zu 87%  $O_2$ . Der beobachtete Höchstwert war dagegen 83%  $O_2$ . Die vorliegende Unstimmigkeit verschwindet, wenn man die früher eingehend besprochene Analysenkorrektur, die etwa 1% betragen würde, anbringt und die Abnahme der Sauerstoffkonzentration im Vorratskolben durch die Anreicherung im Trennröhr und den Eintrag von Analysengas berücksichtigt. Man findet dann, daß zuletzt die  $O_2$ -Konzentration am oberen Ende des Trennröhres nicht mehr 20.9%, sondern nur noch 17.4% betragen konnte, wie auch auf Abb. 2 angedeutet ist. Es ergibt sich somit, daß die berechnete Anreicherung

$$87\% - 20.9\% = 66.1\%$$

mit der beobachteten

$$(83 + 1)\% - 17.4\% = 66.6\%$$

in ausreichender Übereinstimmung steht.

2. Zunächst wurden einige Versuche zur Anreicherung von Sauerstoff aus Luft bei einer Strombelastung von 5.1 A und einer Drahttemperatur von 650° C gemacht. Die Ergebnisse sind auf Abb. 3 wiedergegeben. Da das untere Ende des Trennröhres schlecht definiert war, wurde der Verlauf der zeitlichen Einstellung nicht näher untersucht; doch konnte man überschlagen, daß er entsprechend der vereinfachten Beziehung (44)

$$t \sim \frac{r^2 - r_0^2}{k_T} \cdot \frac{i}{k_T}$$

der voranstehenden Arbeit annähernd durch eine quadratische Funktion darstellbar ist.

Berechnen wir unter Benutzung der früheren Ergebnisse die Endkonzentration, die

3. Nun wurde das Trennrohr nach vorherigem guten Evakuieren und Ausspülen mit Chlorwasserstoff bis zu Atmosphärendruck gefüllt. Bei einer Stromstärke von 4·2 A. die einer Drahttemperatur von etwa 650° C entsprach, zeigten nach 4 Tagen 10 cm<sup>3</sup> einer Gasprobe eine Dichte, die auf ein Chloratomgewicht von 35·79 Einheiten schließen ließ. Nach weiteren 2 Tagen, während deren die Heizstromstärke nur 4·0 A (600° C) betrug, erhielten wir eine Probe mit einem Atomgewicht von 35·84 Einheiten. Darauf ließen wir den Inhalt des Trennrohres in eine etwa 100 cm<sup>3</sup> fassende Pipette strömen.

Anschließend bauten wir ein Trennrohr mit einem Durchmesser von 6·8 mm, während die übrigen Maße bis auf die entsprechend verkleinerten Scheibchen die gleichen blieben. Dieses Trennrohr lieferte nach 4 Tagen bei 4 A (600° C) ein Cl-Atomgewicht von 35·81 Einheiten. Auch hier wurde der Inhalt des Trennrohres in einer Pipette aufgefangen und mit dem des vorigen Versuches vereinigt.

4. Eine chemische Atomgewichtsbestimmung dieser sorgsam sublimierten Probe, deren Cl-Atomgewicht also der durch das Ausgangsgemisch verdünnten mittleren Zusammensetzung der Inhalte der beiden Trennrohre entsprechen mußte, lieferte folgende Verhältnisse:

Ag (Vakuum)	AgCl (Vakuum)	AgCl:Ag	Cl-Atomgewicht
0·59164 g	0·78666 g	1·329626	35·560

und bestätigte die stattgefundene Anreicherung.

Somit war mit einfachen Mitteln in kurzer Zeit eine Verschiebung des normalen Cl-Atomgewichtes in einem Ausmaße erreicht worden, das bis dahin für unmöglich gelten mußte und — wie ein Vergleich mit Tabelle 1 zeigt — alle bisherigen Ergebnisse übertraf. Zudem setzten uns die Vorversuche instand, die notwendige Trennrohrlänge für größere Verschiebungen abzuschätzen. Wollte man etwa jedes Isotop in einer Reinheit von 95% gewinnen, so mußte unter Benutzung der in der vorigen Arbeit S. 430 abgeleiteten Beziehungen eine Rohrlänge von rund 24 m ausreichen, wobei das Ausgangsgas an passender Stelle einzuführen war. Diese Länge entspricht größenordnungsmäßig 1000 idealen Trennstufen.

#### b) Hauptversuche.

1. Es war ein glücklicher Umstand, daß keine größeren Rohrlängen erforderlich waren. Schon die vierfache Länge hätte die zur Erreichung und zum Betrieb der Anlage notwendigen Mittel über die

Grenze hinausgerückt, die uns durch äußere Umstände gesetzt war. Aber auch so noch mußten einige Maßnahmen getroffen werden, die den Rahmen der vorgesehenen Einrichtungen des Instituts überschritten. Dazu gehörte die Verbindung von vier übereinander liegenden Laboratorien durch Deckendurchbrüche, so daß ein Ver-

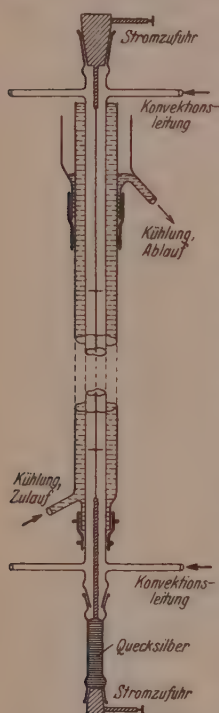


Abb. 3. Trennrohrreinheit zur Trennung der Chlorisotope.

suchsschacht von 14,5 m Höhe entstand. Jede einzelne Raum verfügte neben den notwendigen Anschlüssen von Gas, Wasser und Elektrizität über einen Sicherheitsablauf für das Kühlwasser im Fußboden, so daß die Überschwemmungsgefahr beim unbemerkten, z. B. nachts eintretenden Bruch eines Trennrohres beseitigt wurde. Ferner wurde ein besonderes, bis 60 A belastbares Kabel für Gleichstrom zur Lieferung der Heizenergie in die Räume verlegt. Bei dieser Gelegenheit möchten wir Herrn Oberbaurat Dr. GEIGER für die freundliche Erfüllung unserer zum Teil ungewöhnlichen Wünsche den herzlichsten Dank aussprechen.

2. Wir entschlossen uns, beide Isotope gleichzeitig zu trennen, um eine Verarmung des Ausgangsgemisches an einer der Komponenten zu vermeiden. Nach den Vorversuchen und auf Grund einer theoretischen Abschätzung wählten wir einen Rohrdurchmesser von 8,4 mm für den Hauptteil der Anlage. Als Heizdraht diente wiederum 0,4 mm starker Pt-Draht, der im Abstand von 60 cm durch mit Gold angelötete durchbohrte Platinscheiben von 0,2 mm Dicke gehalten wurde.

Die Einrichtung des oberen und unteren Endes des Trennrohres ist auf Abb. 3 dargestellt.

Die wohl ohne Erläuterung verständlich ist. Der Kühlmantel war wegen der großen Länge der Vorrichtungen nur am unteren Ende durch eine Gummidichtung mit dem Trennrohr verbunden; das obere Ende war als Überlauf ausgebildet. Das Trennrohr selbst wurde in dem Kühlmantel durch federnde Halter aus verzinnem Kupfer zentriert. Auf diese Weise konnten beide Rohre innerhalb gewisser Grenzen ineinander gleiten, wodurch die Bruchgefahr entscheidend gemindert wurde.

Eine größere Länge als 9 m war wegen des hohen Wasserdruckes am Fuß des Trennrohres und wegen der auch sonst gesteigerten Schwierigkeiten in der Handhabung untunlich. Eine einfachere Bauart des Trennrohres ist in Vorbereitung, wobei die Kühlung durch Berieselung erfolgen soll.

Insgesamt wurden vier Rohre von 7 und 8 und je zwei von 6 m wirksamer Länge aufgestellt, die sämtlich 8·4 mm Durchmesser hatten; dazu kam noch ein Rohr von 9 m Länge mit einem Durchmesser von 12·8 mm. Diese Rohre konnten durch Konvektionskreise in verschiedener Weise zusammengeschaltet werden.

3. Eine dieser Möglichkeiten ist schematisch auf Abb. 4 angegeben; mit ihr wurde in der letzten Entwicklungsstufe der Arbeit die höchste Anreicherung an  $^{37}\text{Cl}$  erreicht, und an Hand dieses Beispiels sei die befolgte Arbeitsweise näher erläutert. Zur Abscheidung des leichten Isotops wurde stets das 7 m lange Rohr  $R_1$  verwendet, das unten mit dem Ausgangsgas gespült werden konnte, während das obere Ende die Entnahmevorrichtung trug. Der Gasvorrat befand sich in einem Kolben  $V$  von 18 Liter Inhalt und zirkulierte unter der Wirkung der Heißwasserheizung  $H_1$  zwischen dem unteren Ende von  $R_1$  und dem oberen Ende des 9-m-Rohres  $R_2$ . Dieses war seinerseits mit den beiden 6-m-Rohren  $R_3$  und  $R_4$  sowie dem 8-m-Rohr  $R_5$  hintereinander geschaltet. Der Gasaustausch erfolgte dabei durch drei Konvektionskreise mit den elektrischen, durch Transformatoren an das Stadtnetz angeschlossenen Heizvorrichtungen  $H_2$ ,  $H_3$  und  $H_4$ . Im obersten und untersten Stockwerk befand sich je ein Hochvakuum-

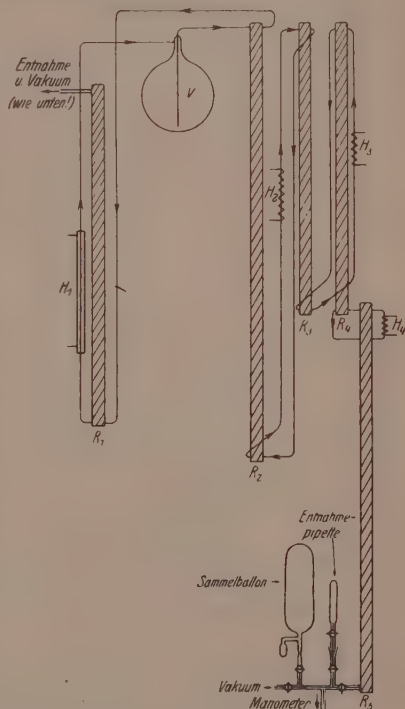


Abb. 4. Zusammenschaltung von fünf Trennrohren zur Isolierung von reinem  $\text{H}^{37}\text{Cl}$ . Die Anordnung entspricht dem Schema Abb. 5 d.



aggregat mit den notwendigen Hilfseinrichtungen. Insbesondere war es möglich, Ausgangsgas in den Kolben *V* aus weiteren Vorratsbehältern nachzufüllen, Gasproben zu entnehmen, zu reinigen und aufzubewahren.

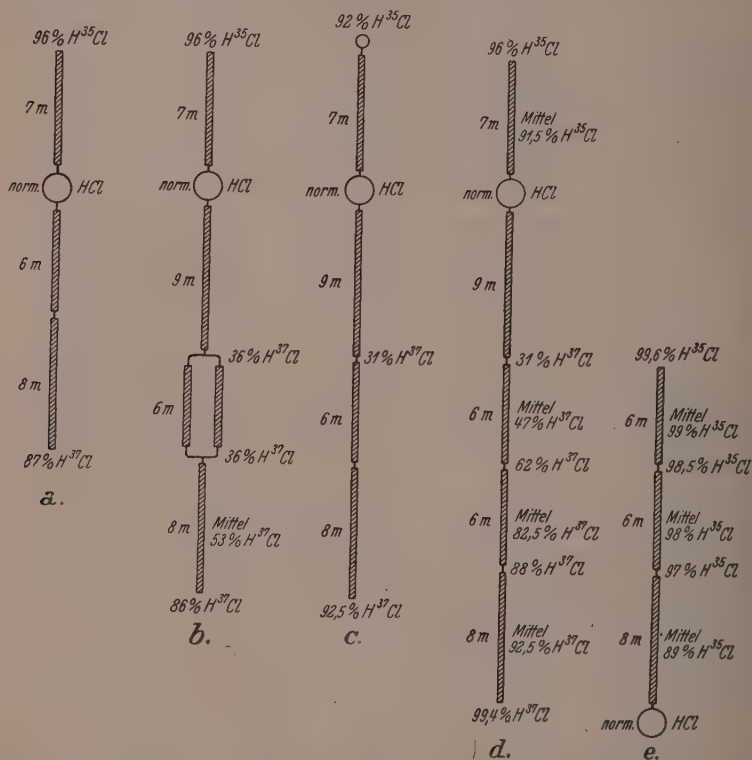


Abb. 5. Schematische Anordnung der Trennröhre bei der Isolierung von  $H^{35}Cl$  und  $H^{37}Cl$  in den Versuchsreihen 1 bis 5. Die angegebenen Prozentzahlen geben die Zusammensetzung des Rohrinhaltes an den betreffenden Stellen der Trennanlage an.

4. Es wurden insgesamt fünf Versuchsreihen durchgeführt, bei denen verschiedene Schaltungen der Trennröhre ausprobiert wurden. Die Art der jeweils benutzten Anordnung ist aus der schematischen Abb. 5 zu ersehen, die zudem noch einen Überblick hinsichtlich der erreichten Trennschärfe ermöglicht. Unser Interesse

konzentrierte sich bald auf die Gewinnung des selteneren Isotops  $^{37}\text{Cl}$ . Denn es war klar, daß die Darstellung des  $^{35}\text{Cl}$  leicht sein mußte, wenn die der schweren Komponente erst gelungen war.

### Versuchsreihe 1 (Abb. 5a).

Bei den ersten Versuchen arbeiteten allein die 6- und 8-m-Rohre  $R_4$  und  $R_5$  auf der schweren Seite, so daß der Kopf von  $R_4$  unmittelbar mit dem Vorrat in  $V$  kommunizierte. Die Anlage wurde nach gründlichem Ausheizen und Ausspülen in Betrieb genommen, wobei die Heizdrähte durch einen Strom von 4.4 A auf etwa  $690^\circ\text{C}$  erhitzt wurden. Nach 4 Tagen wurden die ersten Gasdichtebestimmungen gemacht; diese ergaben auf der

	leichten Seite:	schweren Seite:
$\text{Cl-Atomgewicht}$	35.06	36.06
	entspr. 96% $^{35}\text{Cl}$	entspr. 54% $^{37}\text{Cl}$

In den folgenden Tagen zeigte sich keine weitere Dichteabnahme auf der leichten Seite, so daß wir hier bereits den Endwert erreicht hatten. Es wurden nun täglich etwa  $25\text{ cm}^3$  der leichten Komponente in drei Anteilen in sechsstündigem Abstand abgezapft und in einem Vorratskolben gesammelt. Der Durchschnittswert dieser Probe zeigte keine Abweichung von dem zuerst gefundenen Wert. Wohl aber ergab sich, daß eine tägliche Entnahme größerer Mengen nicht statthaft war, da dann ein Absinken der Konzentration der leichten Komponente, entsprechend einer verminderten Trennschärfe, stattfand.

Aus diesen Versuchen wußten wir für die Zukunft auf Grund der in der voranstehenden Arbeit (S. 433) entwickelten Überlegungen, daß von der schweren Komponente, deren Konzentration dreimal kleiner war, täglich nur 8 bis  $9\text{ cm}^3$  entnommen werden durften, damit keine Verschlechterung der Trennschärfe eintrat.

Das zeitliche Ansteigen der  $^{37}\text{Cl}$ -Konzentration am schweren Ende ist in Tabelle 2 und auf Abb. 6 dargestellt. Der Endwert von 87%  $^{37}\text{Cl}$  wird etwa in 30 Tagen erreicht, so daß wir den Versuch nach 33 Tagen abbrechen konnten:

Tabelle 2.

Zeit in Tagen	4	8	12	24	29	33
$\text{Cl-Atomgewicht}$	36.06	36.27	36.54	36.62	36.76	36.72

## Versuchsreihe 2 (Abb. 5 b).

Bei der zweiten Versuchsreihe wurden an das 9 m lange Rohr, dessen Drahttemperatur bei  $740^{\circ}\text{C}$  lag, die beiden 6-m-Rohre in Parallelschaltung und dann das 8-m-Rohr — letztere drei mit einer Drahttemperatur von  $690^{\circ}\text{C}$  — angeschlossen. Die Stromstärke war 4,4 A. Mit diesen Maßnahmen beabsichtigten wir, eine Steigerung des Transportes bei den niedrigeren Konzentrationen zu erreichen. Die erhoffte Wirkung wurde aber nur mit dem 9-m-Rohr erzielt, während sich die Parallelschaltung der 6-m-Rohre als ein Fehlgriff erwies.

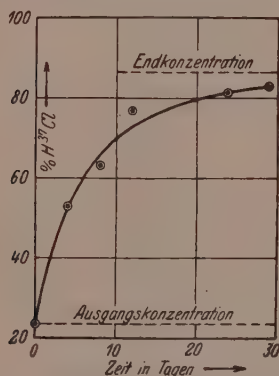


Abb. 6. Zeitliche Zunahme der  $H^{37}Cl$ -Konzentration am schweren Ende bei Versuchsreihe 1 (siehe Abb. 5 a).

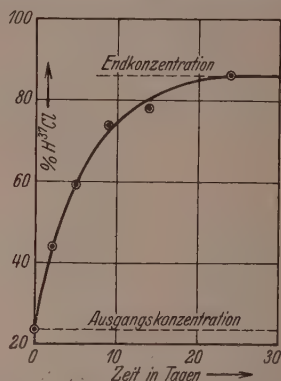


Abb. 7. Zeitliche Zunahme der  $H^{37}Cl$ -Konzentration am schweren Ende bei Versuchsreihe 2 (siehe Abb. 5 b).

Der zeitliche Verlauf der Einstellung ist aus der nachfolgenden Tabelle 3 und der Abb. 7 zu ersehen. Die Anreicherung erfolgte etwas rascher als bei der ersten Versuchsreihe, was auf die reichlich dargebotene höhere Ausgangskonzentration von etwa 36%  $^{37}Cl$  am unteren Ende des 9-m-Rohres zurückzuführen ist. Dagegen betrug die in 21 Tagen erreichte Endkonzentration nur 86%  $^{37}Cl$ , blieb also hinter der der ersten Versuchsreihe etwas zurück. Die Erklärung dieses Umstandes wurde darin gefunden, daß längs der parallel geschalteten Trennrohre praktisch keine Trennung stattfand, wie zwei am oberen und unteren Ende der 6-m-Rohre durchgeführte Analysen bewiesen. Offenbar genügte eine geringe Temperaturdifferenz in den beiden Gassäulen zur Auslösung einer die Rohre zusätzlich durchlaufenden Konvektionsströmung, die so rasch ist, daß jeder Trenneffekt aufgehoben wird.

Tabelle 3.

Zeit in Tagen	2	5	9	14	24	37
Cl-Atomgewicht	35'88	36'18	36'47	36'58	36'72	36'70

## Versuchsreihe 3 (Abb. 5c).

Um die Richtigkeit dieser Vorstellung nachzuprüfen, wurde eines der 6-m-Rohre abgeschaltet. Das 9-m-Rohr wurde aus technischen Gründen an das 110-Volt-Netz gelegt, wobei die Stromstärke aber nur 4'2 A betrug, so daß die Konzentration an seinem unteren Ende von 36 % auf 31 % fiel. Trotzdem betrug nach etwa 14 Tagen die Konzentration am schweren Ende 92'5 %  $^{37}\text{Cl}$ ; durch Erhöhen der Stromstärke von 4'4 auf 4'5 A in dem 6- und 8-m-Rohr konnte noch eine geringfügige Steigerung auf etwa 93'5 %  $^{37}\text{Cl}$  erzwungen werden.

Auf der leichten Seite waren bislang täglich 25 cm<sup>3</sup> abgenommen worden, so daß sich schon ein ansehnlicher Vorrat an 96 %igem  $H^{35}\text{Cl}$  angesammelt hatte. Wir änderten in der dritten und vierten Versuchsreihe die Arbeitsweise dahin ab, daß am Kopf der leichten Seite ein mit normalem Chlorwasserstoff gefüllter 2 Liter fassender Kolben angebracht wurde, dessen Inhalt dauernd am „leichten Ende“ unter der Wirkung eines Konvektionskreises vorbeiströmte. Auf diese Weise wurde das leichte Isotop in diesen Vorratsballon hinein- und das schwere in demselben Maße heraustransportiert. Nach etwa 6 Wochen wurde dem Kolben eine Gasprobe zur Ermittlung des chemischen Atomgewichtes entnommen:

Ag (Vakuum)	AgCl (Vakuum)	AgCl/Ag	Cl-Atomgewicht
0'61237 g	0'81188 g	1'325800	35'147

Gleichzeitig vorgenommene Gasdichtemessungen ergaben folgende Werte:

Cl-Atomgewicht 35'11, 35'14, 35'16, 35'13. Mittel:  $35'13_5 \pm 0'02$ .

Die Übereinstimmung ist gut und bildet eine willkommene Bestätigung für die Zuverlässigkeit der Gaswaage.

## Versuchsreihe 4 (Abb. 5d).

Um schließlich zu noch höheren Endkonzentrationen vorzudringen, wurde das unbenutzte 6-m-Rohr zwischen das 9-m- und das in Betrieb befindliche 6-m-Trennrohr geschaltet (siehe auch Abb. 4). Nach einer Anlaufzeit von etwa 17 Tagen, wobei das untere Ende der gesamten Anlage von vornherein mit hochprozentigem, in den früheren Versuchen gewonnenem  $H^{37}\text{Cl}$  gefüllt war, wurde mit der Ent-

nahme von täglich  $8 \text{ cm}^3$   $H^{37}\text{Cl}$  begonnen. 20 Tage später wurde die Gasdichte einer weiteren Probe gemessen, die für das Atomgewicht 36.98 Einheiten lieferte, was die Anwesenheit von praktisch reinem  $H^{37}\text{Cl}$  verriet. Als etwa  $180 \text{ cm}^3$  schwerer Chlorwasserstoff gesammelt waren, ergab eine chemische Atomgewichtsbestimmung folgende Werte:

<i>Ag</i> (Vakuum)	<i>AgCl</i> (Vakuum)	<i>AgCl/Ag</i>	Atomgewicht
0.48005 g	0.64450 g	1.342568	36.956

Da das Atomgewicht des reinen  $^{37}\text{Cl}$  36.968 Einheiten beträgt, entspricht unsere Probe einer Reinheit von  $99.4\%$   $^{37}\text{Cl}$ , so daß damit die Versuche auf der schweren Seite als abgeschlossen gelten konnten. Nachdem wir noch einige  $100 \text{ cm}^3$   $H^{37}\text{Cl}$  gesammelt hatten, wurde die Konzentrationsverteilung in den Trennrohren gemessen und die Aufsammlung des Inhaltes der Trennanordnung in verschiedene Fraktionen vorgenommen. Die an den einzelnen Stellen der Trennrohranlage aufgefundenen Konzentrationen sind auf Abb. 5d an den betreffenden Stellen verzeichnet.

#### Versuchsreihe 5 (Abb. 5e).

Wir wandten uns jetzt der Gewinnung von hochprozentigem  $H^{35}\text{Cl}$  zu. Zu diesem Zweck schalteten wir die beiden 6-m- und das 8-m-Rohr hintereinander, verbanden die Abnahmeverrichtung der leichten Seite mit dem oberen Ende des ersten 6-m-Rohres und fügten durch einen Konvektionskreis an das untere Ende des 8-m-Rohres einen 8 Liter fassenden Vorratskolben, der mit normalem  $\text{HCl}$  gefüllt war. Die Trennrohre selbst wurden zur Abkürzung der Einstellzeit mit einer  $\text{HCl}$ -Probe gefüllt, deren  $\text{Cl}$ -Atomgewicht bei 35.17 lag. Bereits nach 4 Tagen zeigt eine Gasprobe der leichten Seite ein  $\text{Cl}$ -Atomgewicht von  $34.98 \pm 0.02$  an, so daß unsere Probe schon reinem  $H^{35}\text{Cl}$  entsprach.

Im Verlaufe von etwa 14 Tagen wurden darauf täglich  $28 \text{ cm}^3$  des leichten Isotops abgezapft; eine chemische Atomgewichtsbestimmung dieser Probe lieferte folgende Werte:

<i>Ag</i> (Vakuum)	<i>AgCl</i> (Vakuum)	<i>AgCl/Ag</i>	<i>Cl</i> -Atomgewicht
0.58001 g	0.76830 g	1.324633	35.021

Offensichtlich war die tägliche Entnahme etwas zu groß gewählt worden. Bei der Fortführung des Versuches gewannen wir daher anschließend eine Probe, für die täglich nur etwa  $16 \text{ cm}^3$  entnommen wurden. Das chemische Atomgewicht dieses Gases ergab sich zu:



<i>Ag</i> (Vakuum)	<i>AgCl</i> (Vakuum)	<i>AgCl/Ag</i>	<i>Cl</i> -Atomgewicht
0·57969 g	0·76765 g	1·324277	34·979

Damit war die von uns erstrebte Unterschreitung des abgerundeten Massengewichts 35 des leichten Chlorisotops gelungen und der experimentelle Teil der Arbeit beendet. Es blieb auch hier nur übrig, den Trennrohrinhalt in verschiedenen Fraktionen aufzusammeln; die gefundene Konzentrationsverteilung wurde ebenfalls gemessen und ist auf Abb. 5e angegeben.

### Ergebnisse.

Die Endergebnisse unserer in den Versuchsreihen 4 und 5 erhaltenen Resultate sind folgende<sup>1)</sup>:

	Leichte Seite	Schwere Seite
Atomgewicht theoretisch	34·971	36·968
Atomgewicht gefunden	34·979	36·956
Differenz	0·008	0·012
Reinheitsgrad	99·6% <sup>35</sup> Cl	99·4% <sup>37</sup> Cl.

Damit ist die lange vergeblich versuchte Trennung der Chlorisotope quantitativ durchgeführt.

Wir fügen noch eine Tabelle an, in der die einzelnen von uns erhaltenen und zuletzt aus den Trennröhrchen entnommenen Gasproben ihrer Menge und ihrem Atomgewicht nach zusammengestellt sind. Einen großen Teil dieser Gase haben wir bereits an Spektroskopiker zur Durchführung anderer Arbeiten verschenkt.

Tabelle 4. Isolierte *HCl*-Proben, deren Chloratomgewicht von dem normalen abweicht.

	cm <sup>3</sup> <i>HCl</i> unter Normalbedingungen (0° C u. 760 mm <i>Hg</i> )	<i>Cl</i> -Atomgewicht	
		Gaswaage	Chemische Bestimmung
Leichte Seite	230	34·97	34·979
	250	34·99	—
	340	35·00	—
	370	35·01	35·021
	1450	35·06	—
	2350	35·15	35·147
Schwere Seite	900	35·60	—
	360	36·02	—
	200	36·65	—
	300	36·83	—
	635	36·96	36·956

<sup>1)</sup> Die vorläufigen Mitteilungen sind in den Naturwiss. 27 (1939) 148 und 487 (K. CLUSIUS und G. DICKEL) erschienen.

### Der Energieaufwand für die Trennung.

Eine Betrachtung über den zur Trennung notwendigen Energieaufwand ist von besonderem Interesse. Für die reversible Entmischung eines Moles  $HCl$  bei Zimmertemperatur ergibt sich die Arbeit zu:

$$\begin{aligned} A_r &= RT \left( n_{H^{35}Cl} \ln \frac{1}{p_{H^{35}Cl}} + n_{H^{37}Cl} \ln \frac{1}{p_{H^{37}Cl}} \right) \\ &= 298 \cdot 4.573 \left( 0.757 \log \frac{1}{0.757} + 0.243 \log \frac{1}{0.243} \right) \\ A_r &= 330 \text{ cal.} \end{aligned}$$

Bei der praktischen Durchführung der Trennung nahm unsere Anordnung 2.5 kW auf. In 24 Stunden wurden rund  $8 \text{ cm}^3 H^{37}Cl$  und  $25 \text{ cm}^3 H^{35}Cl$  erhalten; diese Gasmengen machen zusammen etwa  $1.4 \cdot 10^{-3}$  Mole aus. Der wirkliche Energieaufwand  $A_w$  pro Mol beläuft sich auf

$$A_w = \frac{24 \cdot 3600 \cdot 2.5 \cdot 10^3}{4.18 \cdot 1.4 \cdot 10^{-3}} = 3.7 \cdot 10^{10} \text{ cal}$$

und entspricht der Verbrennungswärme von etwa 5 Tonnen Steinkohle. Der Nutzeffekt

$$\eta = \frac{3.3 \cdot 10^3}{3.7 \cdot 10^{10}} = 9 \cdot 10^{-9}$$

ist demnach, wie bei der Schwierigkeit des Problems gar nicht anders zu erwarten war, sehr gering. Übrigens ist, was vielleicht überraschend sein mag, der Nutzeffekt bei der elektrolytischen Isolierung des nur in hoher Verdünnung vorkommenden  $D$ -Isotops, das dafür einen guten Trennfaktor hat, von derselben Größenordnung und berechnet sich etwa zu  $2 \cdot 10^{-8}$  <sup>1)</sup>.

### Vergleich mit der Theorie.

1. Die in der vierten Versuchsreihe längs des Trennrohres durchgeführte Analyse der Konzentrationsverteilung erlaubt es, die in der vorigen Arbeit abgeleitete Formel (26)

$$l = \frac{l_i}{K} \cdot \frac{\mu_1 + \mu_2}{\mu_1 - \mu_2} \ln \frac{T_k}{T_h} \cdot \ln \frac{\gamma_a(1 - \gamma_d)}{\gamma_d(1 - \gamma_a)}$$

zu prüfen. Benutzt man etwa das obere 6-m-Rohr zur Berechnung der Apparatekonstante  $l_i/K$ , so ergibt sich für die theoretische Konzentrationsverteilung längs der Trennrohranlage der in Abb. 8 gestrichelt eingetragene Verlauf. Man sieht deutlich, daß die Meßpunkte sich noch besser an die ausgezogene Kurve anschmiegen, wenn auch die erwartete Gesetzmäßigkeit im großen und ganzen befolgt wird. Dabei mußte das 9-m-Rohr wegen seiner abweichenden

<sup>1)</sup> Siehe dazu L. FARKAS, Naturwiss. 22 (1934) 621.

Dimensionierung natürlich unberücksichtigt bleiben, so daß die Beobachtungen sich allein auf die Verteilung in den Röhren von 8·4 mm Durchmesser beziehen.

Das vorliegende Ergebnis ist durchaus neu und praktisch von großer Wichtigkeit. Denn die Abweichungen von der Theorie liegen in der Richtung, daß bei hohen bzw. niedrigen Konzentrationen einer Komponente schon kürzere Trennrohlängen, als man theoretisch erwarten sollte, für eine bestimmte Anreicherung genügen. Dadurch wird offenbar die Abtrennung seltener Komponenten erleichtert.

2. Die Ursache für dieses Verhalten könnte darin zu suchen sein, daß die ENSKOGSche Formel die Konzentrationsabhängigkeit der Thermodiffusion nicht genügend genau wiedergibt. Man muß, — sollte diese Vermutung zutreffen — erwarten, daß der Diffusionskoeffizient der Thermodiffusion bei großen und kleinen  $\gamma$ -Werten erheblich größer ist, als bisher angenommen wurde. Nun sind in diesem Bereich überhaupt noch keine Messungen wegen der technischen Schwierigkeiten des Nachweises der Konzentrationsverschiebung angestellt worden, so daß darüber nichts Genaues bekannt ist. Diese Lücke wird übrigens auch durch das Trennrohrverfahren geschlossen werden können, wobei eine genaue Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der Thermodiffusion auch bei kleinen Konzentrationen möglich sein wird.

Um zu einer Vorstellung von der Größe der Abweichung zwischen dem experimentellen und theoretischen Verlauf für die Konzentrationsabhängigkeit des Trennfaktors zu gelangen, differenziert man am besten die ausgezogene Kurve der Abb. 8. Setzt man dann noch für  $\gamma = 0.50$  das Verhältnis  $k_{T\text{beob.}}/k_{T\text{ber.}} = 1.00$ , so ergibt sich folgende Übersicht:

Wenn auch nach Tabelle 5 die ENSKOGSche Funktion (vgl. Gleichung (23) der voranstehenden Arbeit) den relativen Verlauf von  $k_T$  besser als die CHAPMANSche Funktion (Gleichung (22) der vorigen Arbeit)

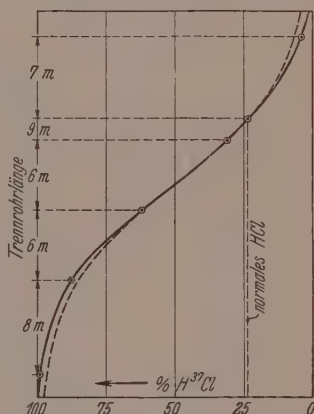


Abb. 8. Die ausgezogene Kurve gibt die experimentell gefundene Konzentrationsverteilung von  $H^{37}Cl$  in der Trennanlage bei Versuchsreihe 4 wieder (siehe auch Abb. 5d). Die gestrichelte Kurve ist berechnet.

Die gestrichelte Kurve ist berechnet.

Tabelle 5. Vergleich des relativen Verlaufes für den beobachteten und berechneten  $k_T$ -Wert bei der Thermodiffusion von  $H^{35}Cl$  und  $H^{37}Cl$ .

Molenbruch $\gamma$	$k_T \text{ beob.} / k_T \text{ ber.}$	
	nach CHAPMAN	nach ENSKOG
0.50	1.00	1.00
0.40 bzw. 0.60	1.02	1.00
0.30 „ 0.70	1.05	1.01
0.20 „ 0.80	1.16	1.05
0.10 „ 0.90	1.44	1.22
0.05 „ 0.95	1.71	1.38

wiedergibt, so bedarf die bessere Trennwirkung an den Enden der Anlage doch unbedingt noch einer Erklärung. Es ist nun überraschend daß die gefundene Abweichung nicht allein auf ein Versagen der gas kinetischen Theorie der Thermodiffusion zurückgeführt werden darf.

3. Wir haben nämlich eine sehr merkwürdige Tatsache entdeckt die vollständig unsere Beobachtungen erklärt. Wie auf S. 459 erwähnt, wurden die Heizdrähte alle 60 cm durch aufgesetzte Platinscheiben zentriert. Wenn nun auch die Vorversuche ergeben haben daß wenige Scheiben die Wirksamkeit eines Trennrohres nicht verändern, so darf doch nicht übersehen werden, daß in unmittelbarer Nähe der Scheiben die Strömungsverhältnisse grundsätzlich umgestaltet werden. Wir haben einige orientierende Versuche hinsichtlich der genaueren Wirkung der Scheiben unternommen und festgestellt daß durch vermehrten Einbau von Scheiben die Länge einer idealen Trennstufe verkürzt und die Trennschärfe eines gegebenen Rohrstückes bedeutend verbessert wird. Im Bereiche niedriger Konzentrationen macht sich der Einfluß der Scheiben besonders günstig bemerkbar bei manchen Rohren kann durch sie die Trennschärfe fast verdoppelt werden, ohne daß der Transport abnimmt. Diese wichtigen Tatsachen erklären die verbesserte Trennschärfe der Rohrenden in der Trennanlage für die Chlorisotopen qualitativ. Es wäre verfrüht, diesen Punkt jetzt schon eingehender zu diskutieren, zumal wir seine experimentelle und theoretische Klärung aufgegriffen haben und uns vorbehalten, auf die Rolle der Scheiben oder ihnen gleichwertiger Vorrichtungen später zurückzukommen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Herr Dipl.-Chem. W. Boos hat im Münchener Laboratorium gefunden daß in einem Flüssigkeitstrennrohr „Scheiben“ ebenfalls sehr wirksam sind. Die Trennschärfe eines solchen Rohres konnte durch Einbau von „Scheiben“ vervielfacht werden.

4. Wir möchten diese Arbeit mit einer Bemerkung über den Anschluß der Massenskala an die chemische Atomgewichtsskala schließen. Während die Massenskala sich auf das Reinelement  $^{16}\text{O} = 16$  bezieht, berechnet der Chemiker seine Atomgewichte unter Bezug auf das natürliche Mischelement  $\text{O} = 16$ . Der auch in der vorliegenden Arbeit benutzte Umrechnungsfaktor 0.999725 der beiden Bezugssysteme ist demnach von der genauen Kenntnis der Häufigkeitsverteilung der Sauerstoffisotope abhängig. Frei von dieser Beschränkung könnte man den Faktor jedoch ermitteln, wenn man das leichte Chlorisotop rein isolieren würde. Man muß dann seine Masse einmal massenspektroskopisch mit der des Isotops  $^{16}\text{O}$  vergleichen und zum anderen sein chemisches Silberäquivalent genau feststellen. Allerdings muß dann auch der Packungsanteil des  $^{35}\text{Cl}$  massenspektroskopisch einwandfrei bekannt sein. Die Isolierung eines  $^{37}\text{Cl}$ -freien  $^{35}\text{Cl}$  liegt nach unseren Erfahrungen durchaus im Bereich der Möglichkeit.

Der entscheidenden Mitwirkung von Herrn Prof. HÖNIGSCHMID und Frau Dr. HIRSCHBOLD-WITTNER an unserer Arbeit ist bereits gedacht worden. Herrn Direktor Dr. O. SCHMIDT (Ludwigshafen) danken wir für die freundliche Überlassung der I.G.-Schwebewaage, ohne die die Durchführung der Arbeit unmöglich gewesen wäre. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte uns das Präzisionskathetometer mit Quarzmaßstab zur Verfügung, wofür wir ebenfalls danken möchten. Wir schulden ferner Dank der Münchener Universitätsgesellschaft für die Bereitstellung von Mitteln und Herrn Mechanikermeister E. Holz und Herrn Oberwerkführer M. Steigelmann für die technische Hilfeleistung. Im übrigen möchten wir noch betonen, daß unsere Untersuchung ohne die Mitarbeit sämtlicher Institutsangehörigen, die sich bei allen Gelegenheiten gezeigt hat, nicht binnen Jahresfrist zustande gekommen wäre.

Anmerkung bei der Korrektur: Während der Drucklegung der vorstehenden Arbeit ist die Wirkung der Scheiben in experimenteller und theoretischer Hinsicht von uns aufgeklärt worden. Wir hoffen, diese Untersuchung in Kürze zum Druck geben zu können.

München, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

August 1939.



**Nachtrag zu unserer Arbeit:  
„Die Struktur des festen Fluorwasserstoffes“<sup>1)</sup>.**

Von

**Paul Günther und Kurt Holm.**

(Eingegangen am 4. 10. 39.)

Herr K. FREDENHAGEN<sup>2)</sup> hat schon vor den Feststellungen von BAUER, BEACH und SIMONS<sup>3)</sup> über das Vorliegen von Molekülketten im gasförmigen Fluorwasserstoff auf Grund eigener Messungen der Dampfdichte gezeigt, daß die SIMONS-HILDEBRANDSche<sup>4)</sup> Annahme über eine ausschließliche Polymerisation zu  $(HF)_6$  im Gaszustand „den Tatsachen nicht gerecht wird“. Er kommt zu dem Schluß, „daß man dem Verlauf der Dissoziationsisothermen nur durch das Vorhandensein einer Reihe verschiedener Molekülaggregate gerecht werden kann“. Herr K. FREDENHAGEN hat uns freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht.

<sup>1)</sup> P. GÜNTHER, K. HOLM und H. STRUNZ, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 229.    <sup>2)</sup> K. FREDENHAGEN, Z. anorg. allg. Chem. **210** (1933) 210; **218** (1934) 161.

<sup>3)</sup> S. H. BAUER, J. Y. BEACH und J. H. SIMONS, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 19.

<sup>4)</sup> J. SIMONS und J. H. HILDEBRAND, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 2183. J. SIMONS, J. Amer. chem. Soc. **52** (1931) 83.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Berlin.

## Autorenregister von Band 44.

- ALEXANDER und SCHUMACHER, Die photochemische Reaktion zwischen Chlor und Chloral 57.
- — Die photochemische durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Chloral 313.
- siehe SCHUMACHER.
- BOISSONNAS und MEYER, Bemerkungen zu den Arbeiten von G. V. SCHULZ über den osmotischen Druck und den Zustand des Lösungsmittels im System Aceton—Nitrocellulose 392.
- CLUSIUS und DICKEL, Das Trennrohr. I. Grundlagen eines neuen Verfahrens zur Gasentmischung und Isotopentrennung durch Thermodiffusion 397.
- — Das Trennrohr. II. Trennung der Chlorisotope 451.
- DICKEL siehe CLUSIUS.
- EUCKEN und HUNSMANN, Calorimetrische Untersuchungen der physikalischen und aktivierten Adsorption des Wasserstoffs an Nickel 163.
- FRESENIUS und KARWEIL, Die Normalschwingungen und die Konfiguration des Hydrazins. II. Das Ultrarotspektrum des Hydrazins 1.
- GABLER siehe WEYGAND.
- GEBERT siehe GÜNTHER.
- GÜNTHER und GEBERT, Vergleichende Versuche über den Azomethanzerfall bei Röntgenbestrahlung und im Licht 203.
- GÜNTHER und HOLZAPFEL, Die Röntgenempfindlichkeit von flüssigem Wasser und von Eis 374.
- und HOLM, Nachtrag zu unserer Arbeit: „Die Struktur des festen Fluorwasserstoffes“ 474.
- HARMS, Über zwischenmolekulare Kräfte und Zähigkeit von Flüssigkeiten 14.
- siehe WOLF.
- HAUL und SCHOON, Zur Struktur des ferromagnetischen Eisen(III)-Oxyds  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  216.
- siehe SCHOON.
- HERTEL und LÜHRMANN, Über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der chromophoren Gruppen Vinylen ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) und Divinylen ( $-\text{CH}=\text{CH}-$   $-\text{CH}=\text{CH}-$ ). (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. I.) 261.
- HOLM siehe GÜNTHER.
- HOLZAPFEL siehe GÜNTHER.
- HUNSMANN siehe EUCKEN.
- JAGITSCH, Fehlbauerscheinungen fester Stoffe, untersucht an Manganoxiden nach der HAHNSchen Emaniermethode 209.
- KARWEIL siehe FRESENIUS.
- KORDES, Die Ermittlung von Atomabständen aus der Lichtbrechung. I. Mitteilung. Über eine einfache Beziehung zwischen Ionenrefraktion, Ionenradius und Ordnungszahl der Elemente 249.
- Die Ermittlung von Atomabständen aus der Lichtbrechung. II. Mitteilung 327.
- LÜHRMANN siehe HERTEL.
- MECKE siehe RUMPF.

- MEYER, Über die Mischungsentropie von Systemen mit langkettigen Verbindungen und ihre statistische Erklärung. (Vorläufige Mitteilung.) 383.  
— siehe BOISSONNAS.
- REINHOLD und SCHMITT, Elektrizitätsleitung und Diffusion in halbmimetallischen Legierungen. IV. Elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft des  $\alpha$ -Schwefel silbers 75.  
— — Über eine Methode zur Bestimmung der Dissoziationsgeschwindigkeit des Schwefeldampfes 98.
- RUMPF und MECKE, Über die Absorptionsspektren einiger Benzolderivate im nahen Ultraroten bei großen Schichtdicken 299.
- SCHÄFER, Zur Theorie der Rotationsumwandlungen 127.
- SCHEFFERS, Über die Dampfdruckformel für hohe Temperaturen 53.
- SCHMIDT, O. und SCHMIDT, H., Weitere Untersuchungen zum Kastenmodell (Zylinderring, Kompression der *B*-Elektronen). (Dritte Mitteilung über Dichteverteilung und Energiespektrum der *B*-Elektronen.) 185.  
— Beiträge zum Mechanismus der Anregungsvorgänge in der krebskranken und gesunden Zelle. (Vierte Mitteilung über Dichteverteilung und Energiespektrum der *B*-Elektronen) 194.  
—, H., siehe SCHMIDT, O.
- SCHMITT siehe REINHOLD.
- SCHOON und HAUL, Bestimmung von Kristallitgrößen aus der Verbreiterung von Elektroneninterferenzen 109.  
— siehe HAUL.
- SCHULZ, Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. VIII. Verzweigungsreaktionen 227.
- SCHUMACHER siehe ALEXANDER.
- SCHWINDT, Beiträge zur Messung des dielektrischen Verlustes und der Hochfrequenz leitfähigkeit. 7. Mitteilung 344.  
— siehe WULFF.
- SMEKAL, Über die Beziehungen zwischen Viscosität und Elastizität amorpher Stoffe 286.
- THEILE, Der thermische Zerfall des Äthans unter höherem Druck 41.
- WEYGAND und GABLER, Über die Verzögerung von Umordnungen zwischen gewöhnlichen und kristallinen Flüssigkeiten sowie zwischen deren Typen unter einander 69.
- WOLF und HARMS, Über starke und schwache Dipolbildner 359.
- WULFF und SCHWINDT, Beiträge zur Messung des dielektrischen Verlustes und der Hochfrequenzleitfähigkeit. 8. Mitteilung 351.









DATE DUE

APR 09 1983

RECD APR 9 '83

UIC APR 13 '86

UIC-ALL JUN 2 '86

UIC-ALL JUN 2 '86

PERIODICALS MUST BE RETURNED  
TO PERIODICALS DESK ONLY

DEMCO 38-297